

О. КУБАШЕВСКИЙ, С. Б. ОЛКОК

# Металлургическая термохимия

# METALLURGICAL THERMOCHEMISTRY

BY

O. KUBASCHEWSKI

DR. PHIL., HABIL., DRS. II.C.

*Technische Hochschule, Aachen*

AND

C. B. ALCOCK

PH.D., A.R.C.S., D.Sc.

*University of Toronto, Canada*

**FIFTH EDITION**

*Revised and Enlarged*



PERGAMON PRESS

OXFORD · NEW YORK · TORONTO

SYDNEY · PARIS · FRANKFURT

О. КУБАШЕВСКИЙ  
С. Б. ОЛКОКК

# МЕТАЛЛУРГИЧЕСКАЯ ТЕРМОХИМИЯ

Перевод с английского В. Н. ЛЬВОВОЙ, С. А. МАСЛОВА

Под редакцией докт. хим. наук Л. А. ШВАРЦМАНА

*Машин*



Москва  
"МЕТАЛЛУРГИЯ"  
1982

УДК 669 + 541.11

УДК 669 + 541.11

**Металлургическая термехимия.** Кубашевский О., Олкок К. Б. Пер. с англ. М., «Металлургия», 1982. 392 с. с ил.

В книге содержится обширный материал по термодинамике большого числа веществ, используемых в черной и цветной металлургии. Подробно рассмотрены современные физико-химические методы исследования металлургических реакций, а также приведены примеры их термодинамических расчетов, основанных на использовании результатов термехимических измерений.

Предназначена для научных и инженерно-технических работников научно-исследовательских институтов и металлургических заводов, может быть полезна студентам и аспирантам вузов соответствующих специальностей.

Ил. 120. Табл. 44. Библиогр. список: 1421 назв.

К  $\frac{2601000000-036}{040(01)-82}$  29-82

© Pergamon Press Ltd, 1979

© Перевод на русский язык. «Металлургия», 1982

## Предисловие к русскому изданию

Ускоренное развитие всех отраслей техники, характерное для второй половины XX в., ставит перед металлургией ряд принципиально новых задач. В их числе можно, например, отметить создание материалов для различных машин и аппаратов, работающих в экстремальных условиях, создание рациональных процессов производства и извлечения металлов из сырья с относительно низким содержанием полезных компонентов, повышение качества массовой металлопродукции.

Решение многих вопросов, связанных с подобными проблемами современной металлургии, требует углубленного и постоянно расширяющегося применения методов и идей химической термодинамики. В СССР термодинамика является одним из широко используемых научных методов, которым пользуются не только исследователи, но и многие инженеры на заводах черной и цветной металлургии и в смежных областях машиностроения. В этих условиях особенно важно, чтобы в распоряжении специалистов, работающих в указанных отраслях техники, был достаточный запас данных, необходимых для осуществления термодинамических расчетов.

Этому требованию в значительной степени отвечает предлагаемый перевод книги О. Кубашевского и К. Б. Оллокка «Металлургическая термохимия». Авторы этой книги — известные ученые, активные исследователи в области экспериментальной, преимущественно высокотемпературной, термодинамики и ее приложений к металлургическим системам. Достоинство книги «Металлургическая термохимия» состоит прежде всего в том, что она содержит обширный и, что очень важно, накопленный до последнего времени справочный материал по термодинамике большого числа веществ и реакций, которые представляют интерес в черной и цветной металлургии. Кроме того, содержащиеся в книге данные важны и для решения задач, связанных с процессами взаимодействия металлов и сплавов с агрессивными средами или окружающей средой в условиях эксплуатации. В этом аспекте по обширности материала книга О. Кубашевского и К. Б. Оллокка превосходит все изданные на русском языке справочники. Она очень удобна для повседневного пользования. Ценность книги О. Кубашевского и К. Б. Оллокка состоит также и в том, что она содержит краткое изложение необходимых сведений по теоретическим основам термодинамики. Кроме того, в книге дан широкий, почти энциклопедический, обзор экспериментальных методов термодинамики, в котором внимание сосредоточено на высокотемпературных процессах. Существенно, что в обзоре представлены не только традиционные давно разработанные методы, но и современные, например калориметрия Кальве, измерения электродвижущих сил гальванических элементов с твердыми электролитами, измерения давления паров с использованием масс-спектрометрии и многие другие. Авторы подробно рассматривают способы оценки экспериментальных данных, источники погрешностей и дают ряд практических советов и рекомендаций по проведению экспериментов и конструированию аппаратуры для исследований. Эта часть книги полезна и как источник библиографической информации по вопросам методики термодинамических исследований.

К сожалению, авторы практически полностью пренебрегли методическими разработками советских исследователей. В книге также почти не уделено внимания конкретным термодинамическим данным и теоретическим обобщениям, полученным советскими учеными. Это тем более досадно, что за последние годы в СССР было проведено достаточно большое число всесоюзных совещаний и конференций по калориметрии, термодинамике сплавов, физико-химическим основам процессов сталеплавильного производства, материалы которых широко публиковались.

К числу недостатков книги О. Кубашевского и К. Б. Оллокка относятся в ряде случаев чрезмерно сжатое и иногда неоправданно упрощенное изложение теоретических вопросов. Например, не строго дано определение физического смысла энергии Гиббса, а изложение учения о теплоемкости дано без упоминания о квантовой теории.

В вводной части книги значительное внимание уделено приближенным методам термодинамических вычислений и оценок. Однако и здесь отсутствуют ссылки на работы советских авторов. Поэтому необходимо обратить внимание

читателей на весьма полезные монографии В. А. Киреева, М. Х. Карапетьянца и других советских физико-химиков. В этих трудах предлагается ряд эмпирических соотношений, позволяющих оценивать термодинамические функции веществ и реакций, для которых отсутствуют экспериментальные данные, а также рассматриваются многие приемы, облегчающие термодинамические расчеты, приводится большой табличный материал. Следует отметить отсутствие в книге О. Кубашевского и К. Б. Олжонка рекомендаций по статистической обработке экспериментальных данных. В этой области в СССР имеются очень хорошие руководства, которые можно дополнительно рекомендовать читателям (например, книги Налимова, Румшицкого и др.).

Наряду с четкими и хорошо аргументированными положениями в книге встречаются неточности, затрудняющие понимание физического смысла приводимых соотношений. Так, авторы определяют разбавленные растворы как системы, в которых отсутствует взаимодействие между частицами. (Если бы это было так, то подобные растворы не существовали). В примерах расчетов металлургических реакций не подчеркнуто значение правильного выбора стандартного состояния при определении активности. Между тем авторы в одном и том же примере рассматривают одновременно два разных стандартных состояния, не объясняя их взаимосвязь. Многие расчеты выполнены весьма подробно, но в некоторых опущены промежуточные стадии. Обозначения, употребляемые авторами, не всегда отвечают наиболее принятым в мировой литературе, а физические единицы не даны в системе СИ, некоторые термины вводятся без пояснений (например, строго регулярные растворы). Укажем также, что само название книги не точно соответствует принятой в СССР, да и в других странах, терминологии. Обычно под термодинамикой подразумевают лишь часть термодинамики, описывающую тепловые эффекты химических реакций. Вместе с тем ясно, что подобные частные недостатки полностью перекрываются той ценностью, которую представляют основное содержание книги и особенно большое число подробно рассмотренных конкретных примеров термодинамических расчетов ряда реакций.

Книга О. Кубашевского и К. Б. Олжонка, несомненно, будет полезна и найдет многочисленных читателей среди научных работников и инженеров-производственников, которым она облегчит выполнение термодинамических расчетов, необходимых для анализа металлургических реакций, разработок новых процессов и материалов и совершенствования существующего производства.

Книга также явится ценным учебным пособием для студентов и аспирантов металлургических вузов.

*Докт. хим. наук Л. А. Шварцман*

# Глава I

## ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ

### 1. Закон действующих масс

Задача, с которой наиболее часто приходится встречаться металлургу-производственнику, состоит в получении чистого металла восстановлением его из соединений, например



или в более общей форме



где  $M$  — рассматриваемый металл;  $R$  — восстановитель;  $X$  — неметалл.

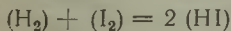
Выход продуктов в такой реакции зависит прежде всего от равновесного состояния системы реагирующих веществ, а также от скорости, с которой это равновесие достигается. Скорость может быть настолько малой, что выход продуктов будет гораздо меньше того, который соответствует равновесию, даже по истечении промежутка времени, исчисляемого часами, днями, а иногда годами. Для таких незавершенных реакций не применимы обычные термодинамические закономерности.

При высоких температурах, часто используемых в металлургических процессах, скорости реакции, как правило, очень велики и можно считать, что состояние равновесия достигается.

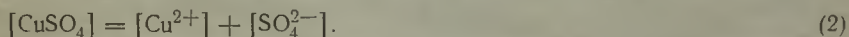
Состояние равновесия реакции выражается уравнением действующих масс, открытым Гульдбергом и Вааге (1867 г.), которые исходили из понятия о скоростях реакций. При термодинамическом выводе уравнения с помощью хорошо известной теории гипотетического ящика равновесия Вант-Гоффа (1883 г.) рассматриваются лишь такие компоненты реакции, которые находятся в газообразном состоянии или же в растворе. Давление пара чистой конденсированной фазы постоянно при каждой данной температуре и потому не входит в уравнение действующих масс.

Для указания, в каких агрегатных состояниях находятся компоненты данной реакции, используются соответствующие обозначения, а именно различные виды скобок. Так, угловые скобки обозначают твердое состояние, например  $\langle \text{NaCl} \rangle$ ; фигурные скобки — жидкое состояние, например  $\{ \text{H}_2\text{O} \}$ ; светлые круглые скобки — газообразное состояние ( $\text{O}_2$ ); разбавленные растворы будут изображаться квадратными скобками  $[\text{NaCl}]_{\text{р}}$ , причем индекс около скобки указывает природу растворителя.

Применяя закон действующих масс, следует различать гетерогенные и гомогенные реакции. Под гомогенной реакцией мы понимаем такую, которая целиком протекает в одной фазе, например



или



Для таких примеров закон действующих масс будет выражаться следующим образом:

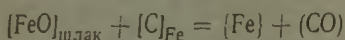
$$K_p = p_{\text{HI}}^2 / (p_{\text{H}_2} p_{\text{I}_2}), \quad (2a)$$

$$K_c = C_{\text{Cu}^{2+}} C_{\text{SO}_4^{2-}} / C_{\text{CuSO}_4}. \quad (26)$$

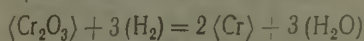
$K_p$  и  $K_c$  — константы равновесия закона действующих масс при определенных температурах;  $p$  — величина давления, выраженная в атмосферах;  $C$  — молярная концентрация<sup>1</sup>.

При термодимических расчетах единицей количества вещества обычно является грамм-молекула, или моль, таким образом, символ  $(H_2)$  изображает один моль газообразного водорода. Число молей вещества, участвующего в реакции, дается в уравнении закона действующих масс в виде показателя степени парциального давления или концентрации.

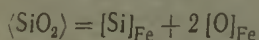
В гетерогенных реакциях, помимо газообразной фазы или раствора, имеется одна или несколько конденсированных фаз. В этом случае закон действующих масс может быть выражен следующими тремя способами. Например, для реакций:



$$K_p = p_{CO} \cdot C_C \cdot C_{FeO}, \quad (2в)$$



$$K_p = p_{H_2O}^3 / p_{H_2}^3, \quad (2г)$$



$$K_c = C_{Si} C_{O}^2. \quad (2д)$$

Несомненно, все сказанное хорошо известно каждому химику, и нет необходимости давать подробный вывод или приводить более полные экспериментальные обоснования закона действующих масс.

Мы будем следовать общепринятому правилу: писать выражение константы равновесия таким образом, чтобы активные массы веществ, находящихся в правой части уравнения химической реакции (продукты реакции), были бы в числителе, а веществ, находящихся в левой части (исходные вещества), — в знаменателе. Следовательно, высокие значения  $K_p$  и  $K_c$  указывают на благоприятные условия течения реакции, если же константы значительно меньше единицы, то это означает, что условия для получения желаемых веществ неблагоприятны. В последнем случае выход продуктов может быть увеличен, как известно, путем удаления из сферы реакции одного из продуктов, в частности газа, если он образуется; при этом равновесие системы будет непрерывно смещаться. Так, например, в реакции (2г) непрерывный ток водорода будет уносить пары образующейся воды.

Из принципа Ле-Шателье (1885 г.) следует, что величина общего давления системы не влияет на положение равновесия, если число молей газа в обеих частях уравнения одинаково. Если же число молей неодинаково, то повышение общего давления системы приведет к смещению равновесия в сторону образования меньшего числа молекул и наоборот.

Необходимо особо подчеркнуть, что закон действующих масс в той форме, которая приведена выше, применим только в идеальных случаях, когда можно допустить, что нет взаимодействия между молекулами газа или раствора. Это допущение обычно справедливо для газовых реакций при общем давлении, не превышающем значительно 1 ат. Как правило, оно не оправдывается для реакций в растворах (за исключением очень разбавленных). В более концентрированных растворах взаимодействие компонентов и растворителя начинает влиять на положение равновесия и  $K_c$  перестает быть постоянной величиной.

<sup>1</sup> Концентрация ( $C_i$ ) в настоящей работе будет выражаться в молях (грамм-атомах, грамм-ионах) растворенного вещества на 1000 г раствора; молярная доля ( $N_i$ ) равна отношению числа молей растворенного вещества к общему числу молей:  $n_i / (n_1 + n_2 + \dots)$ ; содержание в молярных процентах равно молярной доле, умноженной на 100; в весовых процентах — числу граммов в 100 г раствора:

$$C_i = [m_i / (m_1 + m_2 + \dots)] 100.$$



## 2. Термодинамические функции

### Константа равновесия и термодинамические функции

Обычно в металлургическом производстве термодинамические расчеты проводят с целью определения константы равновесия при данных условиях. Прямым методом в этом случае является измерение относительных концентраций веществ при определенных температурах. Концентрации или значения констант при других температурах находят интерполяцией. Однако применение прямого метода сопряжено со значительными трудностями. Поэтому желательно пользоваться более простым методом определения константы. В термодинамических расчетах для большинства равновесных систем, изучаемых в металлургии, можно ограничиться знанием небольшого числа функций, характерных для отдельных соединений или элементов, участвующих в процессах. Эти функции зачастую можно определить гораздо легче, чем константы равновесия.

Прежде чем показать простую связь, существующую между этими функциями и константой равновесия, отметим, что в таблицах вместо константы равновесия обычно указывается изменение стандартной энергии Гиббса рассматриваемого процесса,  $\Delta G^\circ$ . Ее связь с  $K_p$  выражается следующим соотношением:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_p \quad (3)$$

или

$$\Delta G^\circ = -4,574T \lg K_p. \quad (3a)$$

Эта функция при определенных условиях аддитивна в отличие от константы равновесия; ее связь с энтальпией и энтропией реакции выражается уравнением

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ. \quad (4)$$

Следующие разделы книги посвящены определению изменений энтальпии ( $\Delta H$ ) и изменению энтропии ( $\Delta S$ ) реакций при различных температурах, а также расчету величин энергии Гиббса.

Изменение энтальпии реакции определяется разностью сумм энтальпий продуктов реакции и энтальпий исходных веществ; аналогично рассчитывают изменение энтропии.

### Энтальпия и теплота образования

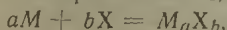
На основе первого и второго законов термодинамики можно заключить, что при данной температуре каждое вещество, находящееся в определенном состоянии, характеризуется постоянными значениями  $H$  и  $S$ . В самом деле, если бы энтальпия не была постоянной, то можно было бы осуществить круговой процесс, в котором теплота получалась бы из ничего, а этого, как известно, никогда еще не удалось достигнуть, энтальпия вещества складывается из кинетической и потенциальной энергий атомов и молекул (энергий поступательного, вращательного и колебательного движений). В каких бы относительных количествах ни находились эти составляющие, сумма их при данных условиях остается для каждого вещества постоянной.

Теплота, выделенная или поглощенная системой — совокупностью определенных количеств веществ, участвующих в химической реакции и рассматриваемых изолированно от окружающей среды, — в результате какого-либо процесса, совершающегося при постоянном давлении, равна изменению энтальпии этой системы. Если в некоторой реакции, выраженной в общей форме уравнением (1), энтальпии участвующих в реакции веществ равны соответственно  $H_{M_a} X_b$ ,

$H_R$ ,  $H_M$  и  $H_{R_c} X_b$ , то результат суммирования

$$(aH_M + H_{R_c} X_b) - (H_{M_a} X_b + cH_R) = \Delta H_T \quad (5)$$

равен количеству тепла, выделяемого или поглощаемого в процессе реакции. Разность энтальпий этих веществ  $\Delta H_T$  называется тепловым эффектом, или энтальпией реакции, и может быть измерена калориметрически. В более простом случае образования одного соединения из элементов



например  $\langle \text{Pb} \rangle + \langle \text{O}_2 \rangle = \langle \text{PbO}_2 \rangle$ , разность энтальпий

$$H_{M_a X_b} - (aH_M + bH_X) = \Delta H_T \quad (5a)$$

носит название «теплота образования». Теплоты образования химических веществ обычно относят к стандартной температуре 298 К и обозначают  $\Delta H_{298}$ . Теплоты образования или энтальпии экзотермических реакций отрицательны. Это положение иллюстрируется рис. 1.

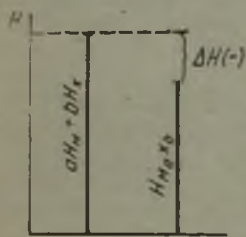
Если вещество охлаждается от высокой температуры до комнатной, энтальпия также будет уменьшаться, причем теплота, потерянная данной системой, перейдет в окружающую среду. Подобное изменение  $M_T \rightarrow M_{298}$  (например,  $\langle \text{Fe} \rangle_{773} \rightarrow \langle \text{Fe} \rangle_{298}$ ) сопровождается выделением тепла:

$$H_T - H_{298} = \Delta' H_{298}. \quad (6)$$

Можно утверждать, что изменение (увеличение) энтальпии системы равно  $-\Delta' H_{298}$ .

В термодинамических расчетах изменения энтальпии, энтропии и энергии Гиббса обозначаются двумя символами:  $\Delta$  — применяется для изотермических реакций,  $\Delta'$  — означает изменение величины термодинамических функций вещества с изменением температуры.

Рис. 1. Теплота образования соединения



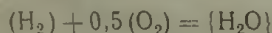
Если бы истинные значения энтальпии всех веществ были известны, их можно было бы свести в таблицы и использовать для определения энтальпии любой реакции. Истинные значения энтальпии должны включать теплоты образования атомов из элементарных частиц, протонов, нейтронов, электронов и т. п. Так как в любой химической реакции энергия ядер и энергия внутренних электронных структур атомов не изменяется, значения этих величин остаются постоянными и могут быть исключены из термодинамического рассмотрения. Поскольку рассматривается изменение энтальпии в результате изменения температуры или в результате химической реакции, можно выбрать произвольное состояние вещества, при котором энтальпия равна нулю, и вести все расчеты с учетом этого выбора или с учетом стандартного состояния.

Молярная энтальпия любого вещества при абсолютном нуле связана с величиной энтальпии при другой температуре соотношением

$$H_T = H_0 + \int_0^T c_p dT,$$

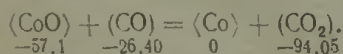
где  $c_p$  — молярная теплоемкость вещества при постоянном давлении. При условии  $H_{298} = 0$  величина  $H_0$  становится отрицательной, поскольку для элемента в стандартном состоянии при 25 °С  $c_p > 0$ .

Энтальпия соединений при 25 °С согласно сказанному выше равна теплоте их образования из элементов при этой температуре. Так, например, теплота образования жидкой воды из газообразных кислорода и водорода при 298 К согласно уравнению



равна  $-68,31$  ккал. Энтальпия воды равна этому же значению, поскольку энтальпии водорода и кислорода при указанной температуре равны нулю.

Приведем пример вычисления теплоты реакции



$$\begin{array}{cccc} -57,1 & -26,40 & 0 & -94,05 \end{array}$$

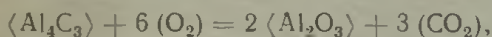
Соответствующие значения, ккал, теплоты образования (Приложение 1) написаны под формулами веществ, участвующих в реакции. Разность теплот образования полученных и исходных веществ равна энтальпии данной реакции:

$$\Delta H_{298} = -94,05 - (-57,1 - 26,40) = -10,55 \text{ ккал.}$$

Используемое здесь свойство аддитивности теплот реакции известно под названием закона Гесса (1840 г.). Позже этот закон был применен для опреде-

ления теплот образования соединений путем комбинирования теплот различных реакций, связанных с изучаемой реакцией. Такой способ часто употребляется в органической химии, а также во многих случаях и в неорганической. Для иллюстрации достаточно привести один пример.

Теплота процесса сгорания  $\langle \text{Al}_4\text{C}_3 \rangle$ , выражаемого уравнением



по данным Рота, оказалась равной  $-1035,4$  ккал/моль при возможной ошибке  $\pm 7,5$  ккал/моль. Теплота образования  $\text{Al}_2\text{O}_3$  равна  $-400,0 \pm 1,5$  ккал/моль при постоянном объеме, а энтальпия образования  $(\text{CO}_2)$  равна  $-94,05 \pm \pm 0,1$  ккал/моль. Из этих данных можно вычислить энтальпию образования  $\langle \text{Al}_4\text{C}_3 \rangle$ :

$$\Delta H_{298}^\circ = 3 \Delta H_{\text{CO}_2}^\circ + 2 \Delta H_{\text{Al}_2\text{O}_3}^\circ - 6 \Delta H_{\text{O}_2}^\circ - \Delta H_{\text{Al}_4\text{C}_3}^\circ,$$

$$-1035,4 = -282,2 - 800,0 - 0 - \Delta H_{\text{Al}_4\text{C}_3}^\circ;$$

$$\Delta H_{\text{Al}_4\text{C}_3}^\circ = -1082,2 + 1035,4 = -46,8 \text{ ккал.}$$

Из этого примера можно уяснить также и недостаток метода, основанного на применении закона Гесса. Ошибки отдельных определений аддитивны и дают суммарную ошибку  $7,5 + 3 \cdot 0,1 + 2 \cdot 1,5 = 10,8$  ккал. Относительная погрешность вычисленного значения теплоты образования  $\Delta H_{\text{Al}_4\text{C}_3}^\circ = -46,8 \pm \pm 10,8$  ккал составляет 24%. Очевидно, что если теплота образования представляет собой небольшую разность больших величин, то относительная погрешность велика, даже если ее составляющие совсем небольшие (в нашем примере  $\leq 0,7\%$ ). Общепринятое значение теплоты образования  $\text{Al}_4\text{C}_3$  равно  $-49,54$  ккал/моль.

Укажем основные методы определения теплот образования соединений.

*Измерения изменений количеств теплоты, происходящих в результате реакции, которая протекает в системе с известной теплоемкостью (в калориметре).* Для этого метода может быть применен закон Гесса. Например, теплоту образования сплава можно получить путем измерения теплот растворения сплава и его составляющих в определенном растворителе.

*Определение константы равновесия реакции, протекающей с участием газообразных веществ.* Теплота образования, или теплота реакции, вычисляется по уравнению Вант-Гоффа:

$$\Delta H_T^\circ = RT^2 (d \ln K_p) / dT = -R (d \ln K_p) / d(1/T). \quad (7)$$

Это уравнение изобары. Термин изохора неправилен, поэтому соотношение (7) будем называть изобарой.

Значения  $K_p$  определяют при двух или более температурах или же из кривой  $\lg K_p = f(1/T)$  берут два значения  $K_{p_1}$  и  $K_{p_2}$ . Проинтегрировав уравнение (7), получают:

$$\Delta H_T^\circ = 4,574 T_1 T_2 (\lg K_{p_1} - \lg K_{p_2}) / (T_1 - T_2)$$

или

$$\Delta H_T^\circ = 4,574 (\lg K_{p_1} - \lg K_{p_2}) / (T_2^{-1} - T_1^{-1}). \quad (7a)$$

По этому уравнению вычисляют среднее значение теплоты образования в пределах от  $T_1$  до  $T_2$ .

Для случая, когда только одно из соединений, участвующих в реакции, является газообразным, уравнение (7) может быть записано в виде

$$\Delta H_T^\circ = \pm RT^2 (d \ln p) / dT \quad (8)$$

или в интегральной форме

$$\Delta H_T^\circ = \pm 4,574 T_1 T_2 (\lg p_1 - \lg p_2) / (T_1 - T_2). \quad (8a)$$

Эта величина положительна, если газообразный компонент находится в правой части химического уравнения.

Уравнение (8) является общим соотношением, которое более известно в его частной форме как уравнение Клаузиуса—Клапейрона; в этом случае уравнения (8) и (8а) можно преобразовать к виду:

$$L = RT^2 (d \ln p) / dT = -R (d \ln p) / d(1/T), \quad (9)$$

$$L = 4,574 T_1 T_2 (\lg p_1 - \lg p_2) / (T_1 - T_2), \quad (9a)$$

где  $L$  — среднее значение теплоты испарения при переходе от температуры  $T_1$  к  $T_2$ .

Применение уравнения (8) к растворам при условии, что давления диссоциации  $p$  в растворе одного состава измеряют при разных температурах. В этом случае получают так называемую парциальную теплоту образования раствора, имеющего в составе летучий компонент. Зависимость между теплотой образования раствора и растворимостью вещества ( $C_{\text{нас}}$ ) в растворителе представлена уравнениями

$$\Delta H_p = RT^2 (d \ln C_{\text{нас}}) / (dT) \quad (10)$$

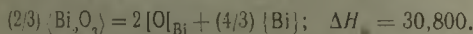
или

$$\Delta H_p = 4,574 T_1 T_2 (\lg C_{\text{нас}_1} - \lg C_{\text{нас}_2}) / (T_1 - T_2), \quad (10a)$$

где  $\Delta H_p$  является постоянной величиной; парциальная энтальпия образования насыщенного раствора получена для интервала температур от  $T_1$  до  $T_2$  и для концентраций в пределах от  $C_{\text{нас}_1}$  до  $C_{\text{нас}_2}$ . Существенным условием является то, что насыщенный раствор должен находиться в равновесии с той же самой фазой при всех температурах в пределах от  $T_1$  до  $T_2$ , т. е. в равновесии либо с летучим компонентом при постоянном давлении, либо с соединением, образованным растворенным веществом и растворителем. Таким образом, при упомянутом ограничении значения теплоты образования раствора могут быть рассчитаны по уравнению (10) на основании данных равновесия, полученных при различных концентрациях растворенного вещества.

Уравнение (10) будет иметь ограниченное применение к так называемым регулярным растворам, свойства которых будут обсуждены позднее. Это ограничение подразумевает, как правило, то, что уравнение можно использовать только для разбавленных растворов, для которых степень взаимодействия между атомами и ионами растворенного вещества незначительна. Из этого следует, что уравнение (10) применимо для систем с малой растворимостью и, в частности, для растворов водорода в металлах.

Можно упомянуть о низкой растворимости кислорода в жидком висмуте. Из данных по растворимости [1], полученных для различных температур, по уравнению (10) рассчитана теплота образования раствора, равная +30,8 ккал/моль кислорода. Этот раствор находится в равновесии с твердой окисью висмута. Соответствующая химическая реакция может быть записана следующим образом:



Если за стандартное состояние принять давление ( $\text{O}_2$ ) в 1 ат, то стандартная теплота образования  $2/3 \text{Vi}_2\text{O}_3$  из жидкого висмута и газообразного кислорода должна быть выражена как  $\Delta H_p$ .

Измерение э. д. с. гальванического элемента. Этим методом получают необходимые данные для вычисления термодинамических величин, включая теплоту образования, или теплоту реакции; при вычислениях пользуются уравнением Гиббса—Гельмгольца:

$$\Delta H_T = FZ (T dE/dT - E), \quad (11)$$

где  $F = 23,066$  ккал/В — постоянная Фарадея;  $E$  — э. д. с.;  $Z$  — количество электричества, проходящее через раствор, при условии, что электрохимическая реакция протекает до конца;  $\Delta H_T$  — изменение энтальпии реакции.

При  $t < 100^\circ\text{C}$  температурный коэффициент э. д. с., как правило, является практически постоянным. Это позволяет использовать уравнение (11) в следующей форме:

$$\Delta H_T = 23,066Z \{ T (E_1 - E_2)/(T_1 - T_2) - (E_1 + E_2)/2 \}. \quad (11a)$$

*Зависимость теплового эффекта реакции от температуры*

При точных расчетах следует принять во внимание изменение теплового эффекта реакции с температурой. Выведем соответствующее соотношение, используя в качестве примера реакцию



Если известен тепловой эффект реакции при комнатной температуре, то можно вычислить —  $\Delta H_{1000}$  — его величину при  $727^\circ\text{C}$ . Для этого можно воспользоваться следующим уравнением (см. также рис. 2):

$$\Delta H_{1000} = \Delta H_{298} + \Delta' H_R - \Delta' H_L, \quad (12)$$

где  $\Delta' H_L$  и  $\Delta' H_R$  — изменения энтальпий соответственно исходных веществ и продуктов реакции в интервале температур от  $25$  до  $727^\circ\text{C}$ .

Эти значения могут быть получены как произведение разности температур на величину средней теплоемкости:

$$\Delta' H = (T_2 - T_1) c_p. \quad (13)$$

Однако обычно в литературе указывают не величины средних теплоемкостей для различных температурных интервалов, а уравнения удельных или атомных теплоемкостей с температурными коэффициентами.

Атомная, или молярная, теплоемкость вещества — количество теплоты, необходимое для повышения температуры одного грамм-атома, или моля, вещества на один градус, — равна изменению энтальпии, которое может быть выражено в виде  $d(\Delta H)/dT$ . В нашем примере

$$d(\Delta H)/dT = 2c_p(\text{Fe}) + 3c_p(\text{CO}) - c_p(\text{Fe}_2\text{O}_3) - 3c_p(\text{C}) = \Delta c_p.$$

Интегрируя в пределах от  $T_1$  до  $T_2$ , получим:

$$\int_{H_1}^{H_2} d(\Delta H) = \Delta H_2 - \Delta H_1 = \int_{T_1}^{T_2} \Delta c_p dT. \quad (14)$$

Это уравнение представляет собой один из способов выражения закона Кирхгофа (1858 г.). Для его решения должны быть известны теплоемкости каждого из участвующих в реакции веществ в пределах рассматриваемого температурного интервала. Теплоемкости обычно выражаются уравнениями следующего вида:

$$c_p = f + gT + hT^2 + kT^{-2} + IT^{-1/2}. \quad (14a)$$

Конечно, в каждом уравнении могут содержаться не все указанные члены ряда. Интегрирование этого уравнения не представляет трудностей:

$$\int c_p dT = fT + gT^2/2 + hT^3/3 - kT^{-1} + 2IT^{1/2} + m,$$

где  $m$  — постоянная интегрирования.

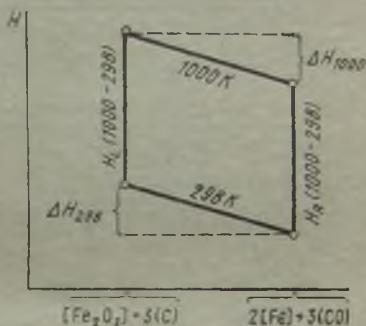


Рис. 2. Иллюстрация закона Кирхгофа

Для определения изменения энтальпии с изменением температуры от  $T_1$  до  $T_2$  интегрируем (14а) в указанных пределах:

$$\int_{T_1}^{T_2} c_p dT = f(T_2 - T_1) + g(T_2^2 - T_1^2)/2 + h(T_2^3 - T_1^3)/3 - k(T_2^{-1} - T_1^{-1}) + 2l(T_2^{1/2} - T_1^{1/2}).$$

Производя вычисления, необходимо определить сумму теплоемкостей продуктов реакции и сумму теплоемкостей реагирующих веществ. Для рассматриваемой реакции в пределах от 298 до 1000 К получаем:

$$\begin{aligned} 2c_p(\text{Fe}_\alpha) &= 8,36 + 11,84 \cdot 10^{-3}T \\ + 3c_p(\text{CO}) &= 20,37 + 2,94 \cdot 10^{-3}T - 0,33 \cdot 10^5 T^{-2} \\ \hline &28,73 + 14,78 \cdot 10^{-3}T - 0,33 \cdot 10^5 T^{-2} \\ c_p(\text{Fe}_2\text{O}_3) &= 23,49 + 18,6 \cdot 10^{-3}T - 3,55 \cdot 10^5 T^{-2} \\ + 3c_p(\text{C}) &= 12,30 + 3,06 \cdot 10^{-3}T - 6,30 \cdot 10^5 T^{-2} \\ \hline &35,79 + 21,66 \cdot 10^{-3}T - 9,85 \cdot 10^5 T^{-2} \end{aligned}$$

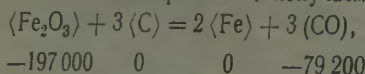
Разность этих сумм дает:

$$\Delta c_p = -7,06 - 6,88 \cdot 10^{-3}T + 9,52 \cdot 10^5 T^{-2}.$$

В результате интегрирования в пределах 298—1000 К получаем:

$$\begin{aligned} \int \Delta c_p dT &= -7,06(1000 - 298) - 3,44 \cdot 10^{-3}(1000^2 - 298^2) - \\ &- 9,52 \cdot 10^5(1000^{-1} - 298^{-1}) = -5848. \end{aligned}$$

Значение  $\Delta H$  при 298 К получаем следующим образом:



$$\begin{array}{cccc} -197\,000 & 0 & 0 & -79\,200 \end{array}$$

$$\Delta H_{298} = -79200 + 197000 = +117800 \text{ кал.}$$

Поэтому

$$\Delta H_{1000} = \Delta H_{298} + \int_{298}^{1000} \Delta c_p dT = 117\,800 - 5848 = 111\,950 \text{ кал.}$$

Если какой-нибудь из компонентов, участвующих в химической реакции, претерпевает изменение состояния в рассматриваемом интервале температур (происходит превращение, плавление или испарение), то следует учитывать тепловой эффект этого изменения. Тепловой эффект превращения исходного вещества необходимо вычесть, а тепловой эффект превращения продукта реакции прибавить к общей сумме. В упомянутой выше реакции железо вблизи 1000 К испытывает магнитное превращение (разупорядочение), сопровождаемое тепловым эффектом, равным 660 кал/г-атом. Теплота реакции восстановления железа из  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  при 1000 К в этом случае будет равна:

$$\Delta H_{1000} = 111950 + 1320 = 113270 \text{ кал.}$$

Вычисляя изменения энтальпии этой реакции для более высоких температур, необходимо учитывать теплоемкость модификации железа, полученной в результате превращения. Уравнение Кирхгофа в этом случае можно было бы представить в следующем виде:

$$\Delta H_2 - \Delta H_1 = \int_{T_1}^{T_{\text{пр}}} \Delta c_p dT \pm L_{\text{пр}} + \int_{T_{\text{пр}}}^{T_2} \Delta c_p dT, \quad (15)$$

где  $L_{пр}$  — теплота превращения при температуре  $T_{пр}$ . Эту величину вычитают в случае превращения исходного вещества и прибавляют в случае превращения продукта реакции. Любые другие превращения, включая плавление и испарение, должны быть учтены подобным же образом.

В Приложении 3 приведены наиболее надежные из известных авторам значений теплоемкостей веществ, применяемых в металлургии. Для иллюстрации метода использования данных о теплоемкостях на рис. 3 изображена кривая истинной (атомной) теплоемкости никеля в пределах температур от 0 до 900 К. Из рисунка видно, что теплоемкость возрастает от нуля при 0 К почти до 7 кал/г-атом при 450 К. В интервале 450—650 К наблюдается нарушение плавного характера кривой  $c_p$  и резкий максимум при 630 К, соответствующий маг-

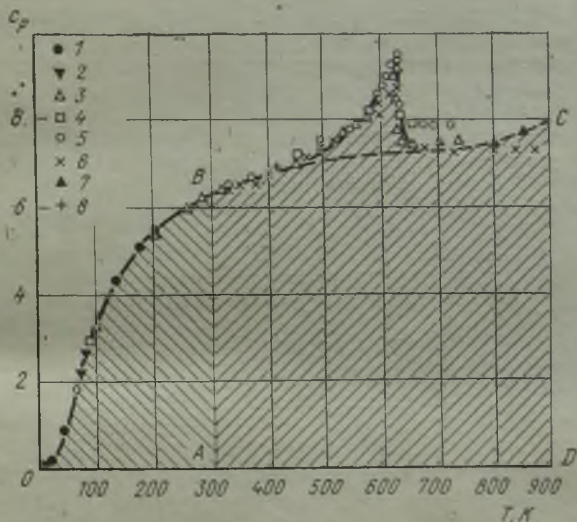


Рис. 3. Атомная теплоемкость никеля по данным Эйкена и Верта (1); Симона и Ругеманна (2); Лэппа (3); Грю (4); Аренса (5); Мозера (6); Сайкса (7); других авторов (8)

нитному превращению никеля. Эти значения атомных теплоемкостей определены экспериментально.

Изменение энтальпии при переходе от одной температуры к другой определяют графическим интегрированием. Например, возрастание энтальпии при изменении температуры от 298 до 900 К определяется заштрихованной площадью  $ABCD$ .

Формулы для атомной теплоемкости можно вывести также с учетом сглаженных кривых, построенных по экспериментальным данным. Прямые линии выражаются следующим общим уравнением:

$$c_p = f + gT, \quad (16)$$

а кривые нижеприведенными зависимостями:

$$c_p = f + gT + hT^2, \quad (16a)$$

$$c_p = f + gT + hT^{-1/2}, \quad (16b)$$

$$c_p = f + gT + hT^{-2}, \quad (16b)$$

$$c_p = f + gT + hT^2 + kT^{-2}, \quad (16r)$$

где  $f$ ,  $g$ ,  $h$ ,  $k$  — константы.

Использование членов с  $T^3$  оправдано лишь в исключительных случаях. Наиболее часто пользуются формулой (16r).

Выбор формулы зависит от того, в каком температурном интервале кривая имеет большую кривизну. Если кривизна максимальна при низших температурах, близка к нулю при высоких температурах, следует пользоваться формулой (16в), предложенной Келли, или в отдельных случаях формулой (16б), впервые примененной Кей-Томпсоном. Если же кривизна оказывается большей при высоких температурах, следует применять формулу (16а). После выбора типа формулы используют численные значения, соответствующие точкам на кривой, для определения постоянных  $f$ ,  $g$ ,  $h$ ,  $k$  или  $l$  соответственно. Применяя формулу (16а) для никеля в пределах 273—615 К, находим:

$$c_p = 6,10 - 2,49 \cdot 10^{-3} T + 10,44 \cdot 10^{-6} T^2.$$

Ход кривой на рис. 3 вблизи 630 К является характерным для магнитного превращения или перехода из упорядоченного в неупорядоченное состояние (в сравнительно широком интервале температур). В таких случаях теплота превращения может быть определена по вероятной кривой  $c_p$  без учета превращения (как это сделано на рис. 3) и последующего графического измерения площади между этой кривой и кривой, соответствующей реальным условиям. Тепловой эффект магнитного превращения  $Ni_\alpha$  был, таким образом, найден равным  $140 \pm \pm 20$  кал/г-атом. Тепловые эффекты превращений типа перехода из упорядоченного в неупорядоченное состояние, как правило, не бывают очень большими.

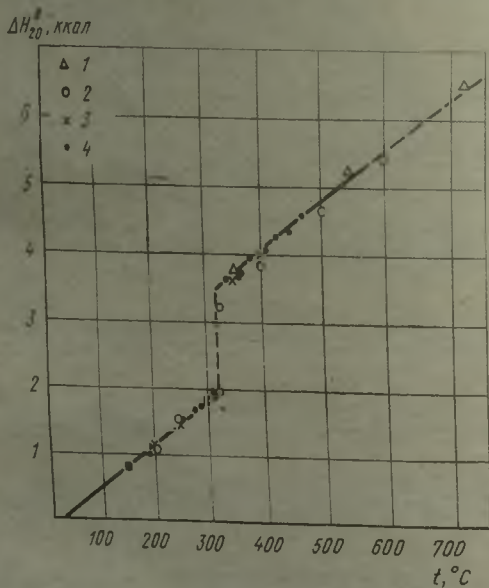


Рис. 4. Изменение энтальпии кадмия в зависимости от температуры по данным Брауна (1); Вюста (2); Умино (3); Кубашевского (4)

Фазовые превращения обычно происходят при определенных температурах. При этом имеет место либо полная перегруппировка атомов или молекул с образованием новой структуры, либо разрушение решетки (плавление или испарение). Тепловые эффекты подобных превращений не могут быть найдены из кривых  $c_p = f(T)$  описанным выше способом, а определяются другими методами.

Истинные теплоемкости редко находят прямыми измерениями. Чаще их определяют по результатам серии измерений изменения энтальпий от высоких температур до комнатной. Рассмотрим один пример такого расчета.

Результаты исследований энтальпии кадмия при различных температурах изображены на рис. 4. Кривая была построена по экспериментальным точкам. Вертикальный отрезок кривой при температуре плавления соответствует теплоте плавления.



Поскольку можно ожидать, что форма кривой  $c_p$  будет соответствовать эмпирической формуле Келли (16в), следует применить соответствующую кривую для энтальпии, описываемую уравнением

$$H_{298}^T = A + BT + CT^2 + DT^3 + ET^{-1}. \quad (17)$$

Пять постоянных  $A$ ,  $B$ ,  $C$ ,  $D$  и  $E$  определяются из пяти точек на кривой энтальпии. Формулу (16г) получают дифференцированием (17):  $f = B$ ,  $g = 2C$ ,  $h = 3D$ ,  $k = -E$ . Для жидкого кадмия полученные данные не очень надежны. Поскольку они недостаточны для выявления характера кривой, следует через точки провести прямую линию и найти среднее значение  $c_p$  для этого интервала температур:

$$(H_2 - H_1)/(T_2 - T_1) = \bar{c}_p. \quad (18)$$

### Энтропия

Понятие об энтропии вытекает из второго закона термодинамики. Обычный вывод выражения для энтропии из рассмотрения обратимого цикла Карно можно найти в любом учебнике по классической термодинамике, и он здесь воспроизводиться не будет. Дать определение понятия энтропии нелегко; мы будем оперировать термином увеличение энтропии, что равнозначно уменьшению упорядоченности атомов в системе, претерпевающей какое-либо изменение. Это увеличение равно количеству теплоты (поглощенной изотермически и обратимо<sup>1</sup>), деленному на величину абсолютной температуры, при которой совершается процесс (Больцман, 1866 г.).

Истинная (молярная) теплоемкость вещества и характеризует такой обратимый тепловой эффект, а величина  $c_p/T$  позволяет найти энтропию при любой температуре. Для построения кривой, представленной на рис. 5, использованы значения  $c_p$  для никеля (см. рис. 3). Форма этой кривой характерна для всех кривых такого типа.

Уравнение, определяющее энтропию вещества при любой температуре  $T$ , сходно с уравнением для энтальпии (стр. 12):

$$S_T = S_0 + \int_0^T (c_p/T) dT. \quad (19)$$

Из второго закона термодинамики следует, что каждое вещество в данном состоянии и при данной температуре характеризуется однозначно определенными значениями энтропии и энтальпии. Таким образом, по окончании кругового процесса, состоящего из ряда последовательных изменений, вещество будет иметь ту же величину энтропии, что и вначале. Исходя из этого, можно определить энтропию реакции  $\Delta S_T$ , соответствующую энтальпии реакции, пользуясь следующим соотношением [ср. с уравнением (5)]:

$$\Delta S_T = (aS_M + S_{R_c}x_b) - (S_{M_c}x_b + cS_R). \quad (20)$$

Комбинируя это соотношение с уравнением (19), получаем выражение энтропии реакции при любой температуре  $T$ :

$$\Delta S_T = \Delta S_0 + \int_0^T (\Delta c_p/T) dT. \quad (21)$$

<sup>1</sup> Обратимым следует считать процесс, протекающий в условиях, при которых состояние системы в каждый момент отличается от равновесного лишь на бесконечно малую величину. При таком процессе совершается максимальная работа, то есть обратимый процесс является наиболее эффективным. Плавление (или испарение вещества при температуре его плавления или кипения) может служить примером обратимых процессов. Поскольку истинную теплоемкость обычно измеряют, нагревая вещество лишь на малые доли градуса, можно считать, что тепло, сообщаемое при этом системе, вводится обратимо.

Нернст (1906 г.) постулировал, что энтропия реакции при абсолютном нуле,  $\Delta S_0$ , равна нулю (хотя первоначально это положение не было дано в столь простой формулировке). Он и его сотрудники доказали справедливость такого предположения для реакций, включающих лишь вполне упорядоченные кристаллические вещества, путем измерения теплоемкостей и энтропий реакций вплоть до очень низких температур.

Планк расширил этот вывод и сделал заключение (1912 г.), что энтропия любого упорядоченного кристаллического вещества при абсолютном нуле  $S_0$

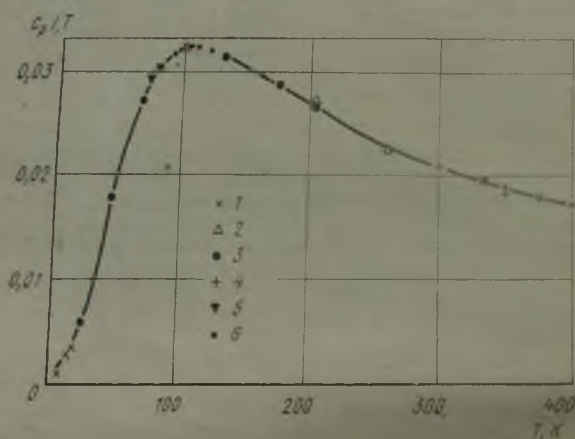


Рис. 5. Значения  $c_p/T$  для никеля при  $T = 0 \div 400$  К по данным Киссома и Кларка (1); Лэппа (2); Эйкена и Верта (3); Мозера (4); Симона и Ругеманна (5), а также в соответствии с рис. 3 (6)

должна быть равна нулю. Учитывая это положение, уравнение (19) можно выразить в следующей форме:

$$S_T = \int_0^T (\Delta c_p/T) dT. \quad (22)$$

Уравнение (22) представляет собой простейшее выражение третьего закона термодинамики. Согласно ему можно вычислить абсолютные величины энтропии (известно, что величины энтальпии относительны, так как их относят к условному стандартному состоянию). Значения энтропий находят либо по результатам измерений теплоемкостей вплоть до низких температур с последующим применением уравнения (22), либо по энтропиям реакций, как это будет показано ниже. Для удобства вычислений в таблицах указаны величины энтропии при  $25^\circ\text{C}$  (298 К). Они обозначаются символом  $S_{298}^\circ$  и называются стандартными.

Измерения  $c_p$  вблизи абсолютного нуля значительно затруднены:  $c_p$  редко измеряют при  $T < 50$  К. Дебай вывел приближенную зависимость  $c_v$  — молярной теплоемкости твердого тела при постоянном объеме от его абсолютной температуры в области низких температур:  $c_v = 465 T^3/\theta^3$ , где  $\theta$  — константа, называемая характеристической температурой вещества, которая может быть определена из наклона кривой  $c_p$  при  $T > 50$  К. Это дает возможность экстраполировать кривую  $c_p$  до абсолютного нуля, если известно соотношение  $c_p$  и  $c_v$ .

Указанная зависимость основана на предположении, что кристаллиты обладают свойствами идеально упругого тела. Формула, выведенная для температур, близких к нулю, оказывается пригодной и для температур вплоть до  $T = \theta/12$ . Для элементов  $\theta = 50 \div 1840$  нижняя граница соответствует каль-

цию, верхняя — углероду. При более высоких температурах формулу Дебая применять нельзя.

Чтобы уяснить способ определения  $\Delta S_T$  по кривым теплоемкостей, рассмотрим рис. 6. На рис. 6, а молярная теплоемкость соединения и сумма атомных теплоемкостей составляющих его элементов нанесены в зависимости от температуры. Заштрихованная площадь представляет собой  $\int_0^T \Delta c_p dT$ . Кривые зависи-

мости  $c_p/T = f(T)$  указаны на рис. 6, б, заштрихованная площадь представляет энтропию образования соединения при температуре  $T$ :

$$\Delta S_T = \int_0^T (\Delta c_p/T) dT. \quad (23)$$

Если в рассматриваемых интервалах температур будет иметь место какое-либо фазовое изменение — превращение (пр.), плавление (пл.) или испарение

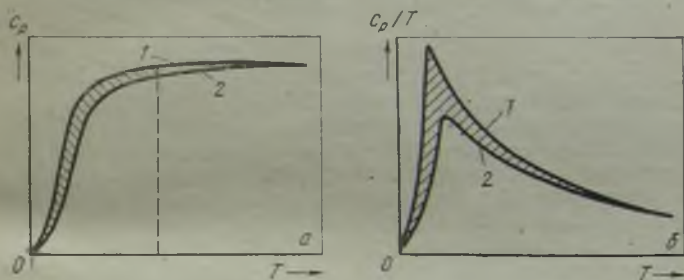


Рис. 6. Молярные энтальпии (а) и энтропия (б) соединения (1) и его компонентов (2)

(исп.), то его влияние на энтропию необходимо учесть при вычислениях. Такие фазовые изменения являются термодинамически обратимыми, поэтому связанные с ними изменения энтропии определяются делением соответствующих количеств теплоты на температуры, при которых эти превращения происходят:

$$\Delta S_{пр} = L_{пр}/T_{пр}; \quad \Delta S_{пл} = L_{пл}/T_{пл}; \quad \Delta S_{исп} = L_{исп}/T_{исп}.$$

Уравнение (22) можно, следовательно, представить в таком виде:

$$S_T = \int_0^{T_{пр}} \frac{c_p}{T} dT + \frac{L_{пр}}{T_{пр}} + \int_{T_{пр}}^{T_{пл}} \frac{c_p}{T} dT + \frac{L_{пл}}{T_{пл}} + \int_{T_{пл}}^{T_{исп}} \frac{c_p}{T} dT + \frac{L_{исп}}{T_{исп}} + \int_{T_{исп}}^T \frac{c_p}{T} dT. \quad (24)$$

Азот, например, испытывает превращение при 35,5 К, его температура плавления равна 63,2 К, а температура кипения 77,3 К. Поэтому стандартная энтропия азота

$$S_{293}(\text{N}_2) = \int_0^{35,5} \frac{c_p}{T} dT + \frac{L_{пр}}{35,5} + \int_{35,5}^{63,2} \frac{c_p}{T} dT + \frac{L_{пл}}{63,2} + \int_{63,2}^{77,3} \frac{c_p}{T} dT + \frac{L_{исп}}{77,3} + \int_{77,3}^{298} \frac{c_p}{T} dT.$$

Следовательно, чтобы вычислить ее, надо определить все указанные тепловые эффекты. Мы уже упоминали о том, что металлургу редко приходится проводить такие расчеты. Уравнение (24) можно использовать также для определения энтропии при температуре выше комнатной в тех случаях, когда фазовые превращения происходят в пределах данных температур.

Уравнения (22) и (23) применимы только для полностью упорядоченных кристаллических веществ и реакций, в которых они участвуют. Если сплавы неупорядочены при комнатной и более низких температурах, то в соответствии (19)  $S_0 \neq 0$ , поэтому ее следует учитывать в уравнениях (22) и (23). Энтропия полностью неупорядоченных бинарных смесей (например, сплавов при  $T = 0$ ):

$$S_0 = -R (N_1 \ln N_1 + N_2 \ln N_2), \quad (25)$$

где  $N_1$  и  $N_2$  являются атомными долями двух компонентов бинарного сплава.  $S_0 = 1,38$  кал/К для атомных долей  $N_1 = N_2 = 0,5$ . Таким образом, образование фазы неупорядоченного бинарного сплава сопровождается изменением энтропии:

$$\Delta S_T = \int_0^T \frac{\Delta C_p}{T} dT - R (N_1 \ln N_1 + N_2 \ln N_2). \quad (26)$$

Третий закон термодинамики неприменим к веществам в метастабильном состоянии, таким, например, как стекло. Поэтому равновесным для каждого вещества при абсолютно нуле должно являться упорядоченное кристаллическое состояние. Однако во многих случаях (например, для сплавов золота и серебра) оно недостижимо, поскольку температура перехода из неупорядоченного состояния в упорядоченное слишком низка для заметной атомной перегруппировки даже за большие промежутки времени.

Энтропию и ее изменения можно определять несколькими методами.

1. По значениям теплоемкостей при низких температурах и энтропий реакций из данных о равновесии, что было рассмотрено.

2. По значениям э. д. с. при расчете энтропии химической реакции в гальваническом элементе:

$$\Delta S = ZF dE/dT. \quad (27)$$

В небольших интервалах температур значения энтропии, кал, рассчитывают следующим образом:

$$\Delta S = 23,066Z (E_1 - E_2)/(T_1 - T_2). \quad (27a)$$

3. По результатам измерений константы равновесия при различных температурах:

$$\Delta S_T^0 = R [Td (\ln K_p)/dT - \ln K_p] \quad (28)$$

или в небольших интервалах температур:

$$\Delta S_T^0 = 4,574 [T (\lg K_{p(1)} - \lg K_{p(2)})/(T_1 - T_2) - \lg K_p]. \quad (28a)$$

#### Энергия Гиббса

Приблизительно сто лет назад Бертелло и Томсен исследовали тепловые эффекты реакций, полагая при этом, что именно эти эффекты инициируют реакцию. Однако из работ Карно, Вант-Гоффа, Гиббса и Гельмгольца уже в то время стало ясно, что существует другая термодинамическая величина, в большей степени соответствующая представлению о движущей силе. Этой величиной является энергия Гиббса<sup>1</sup> — максимальная часть энергии любого вещества при данных ус-

<sup>1</sup> Термин «энергия Гиббса» ( $G$ ), используемый в настоящей книге, известен также как термодинамический потенциал и связан с энтальпией  $H$  уравнением  $G = H - TS$ . Существует другая величина ( $F$ ), которую также называют энергией Гиббса, точнее энергией Гельмгольца, или функцией максимальной работы. Она связана с внутренней энергией  $U$  уравнением  $F = U - TS$ . Таким образом,  $G = F + pV$ . Необходимо отметить, что для обозначения энергии Гиббса часто применяют символ  $F$ , особенно в американской литературе.

ловиях, которая может быть превращена в механическую работу. Любой процесс сопровождается изменением энергии Гиббса, равным работе, производимой системой или совершаемой над системой в течение процесса. Данная работа максимальна, если процесс протекает обратимо. Таким образом, выражение

$$\Delta G = G_{\text{п.р}} - G_{\text{р.в}}, \quad (29)$$

где  $G_{\text{п.р}}$  и  $G_{\text{р.в}}$  — энергии продуктов реакции и реагирующих веществ, соответственно, представляет собой максимальную механическую работу, которая может быть получена в результате данной реакции, если последняя протекает при постоянном давлении.

Изменение энергии Гиббса в течение реакции связано с другими термодинамическими функциями.

По методу Вант-Гоффа (ящик равновесия) энергия Гиббса определяется как максимальная работа  $\Delta G$ , производимая системой, в которой реагирующие вещества участвуют в обратимом химическом процессе от их начального состояния до состояния равновесия и превращаются в продукты, которые выводят в конечном состоянии. Таким образом, изменение энергии Гиббса может быть представлено следующим уравнением:

$$\Delta G = -RT \ln K_p + RT \sum n \ln p, \quad (30)$$

где  $\sum n \ln p$  определяет начальное и конечное состояния системы,  $n$  и  $p$  — соответственно число молей и давление различных газообразных веществ, участвующих в реакции. (Для реагирующих веществ  $n < 0$ , для продуктов реакции  $n > 0$ ). Последний член иногда обозначается  $\ln K'_p$ , но эта величина не является константой равновесия. При любой температуре  $RT \ln K_p = \text{const}$  в отличие от  $RT \sum n \ln p$ , следовательно, энергия Гиббса изменяется в зависимости от давления газообразных веществ в начальном и конечном состояниях системы. Если давление газообразных веществ  $p = 1$ , то, очевидно,  $\Delta G^\circ = -RT \ln K_p$ .

В реакции, в которой участвует только один газообразный компонент, в выражение для константы равновесия входит лишь парциальное давление  $p$ . То же самое относится и к выражению изменения энергии Гиббса; следовательно, если газообразный компонент является продуктом реакции, то

$$\Delta G^\circ = -RT \ln p \text{ или } \Delta G^\circ = -4,574T \lg p. \quad (30a)$$

Это уравнение применяют и для вычисления энергии Гиббса в случае испарения вещества. При температуре кипения или возгонки  $p = 1$  и  $\Delta G^\circ = 0$ , т. е. отсутствует сила, которая могла бы сместить данное равновесие, поскольку компоненты системы находятся в стандартном состоянии.

Необходимо отметить, что изменение стандартной энергии Гиббса обычно выражается в виде  $\Delta G^\circ$ .

Помимо метода Вант-Гоффа, существует другой метод проведения обратимой реакции и измерения соответствующей работы. Реакция осуществляется в электролите гальванического элемента, в ходе ее измеряется возникающая э. д. с. Измерение проводится компенсационным методом, при котором ток в цепи не протекает. В этих условиях реакция протекает обратимо, и энергия Гиббса выражается уравнением

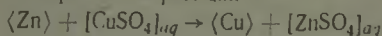
$$\Delta G = -FZE, \quad (31)$$

где  $F$  — число Фарадея;  $Z$  — заряд, проходящий через электролит при условии, что реакция доходит до конца;  $E$  — электродвижущая сила. Если  $\Delta G$  выражена в калориях, а  $E$  — в вольтах, то

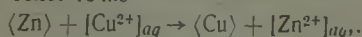
$$\Delta G = -23066ZE. \quad (31a)$$

Этот метод является наиболее прямым методом измерения энергий Гиббса, значения которых можно использовать для вычисления констант равновесия. Методом измерения э. д. с. можно получить значения энергии Гиббса не только в случае равновесных систем с газовой фазой, но и в случае конденсированных систем для процессов, протекающих до конца.

Например, измерением э. д. с. элемента Даниэля получают энергию Гиббса для завершенной реакции



или более точно



Связь между энтальпией, энтропией реакции и максимальной работой была впервые установлена Гиббсом (1875 г.) и независимо от него Гельмгольцем (1882 г.). Соотношение между этими величинами выражается следующим образом:

$$\Delta G = \Delta H + T \Delta S \quad (32)$$

или в соответствии с его первоначальным выводом из цикла Карно

$$\Delta G = \Delta H + T d\Delta G/dT. \quad (33)$$

Уравнение (32) справедливо для величин  $\Delta G$ ,  $\Delta H$  и  $\Delta S$  только при температуре  $T$ . Поскольку значения  $\Delta H$  и  $\Delta S$  обычно известны для комнатной температуры и имеются в таблицах, величины  $\Delta G$  для этой температуры могут быть непосредственно вычислены. Для расчетов в случае более высоких температур необходимо располагать данными о теплоемкостях и использовать уравнения (15) и (23), получая

$$\Delta G_T = \Delta H_{298} + \int_{298}^T \Delta c_p dT - T \Delta S_{298} - T \int_{298}^T \frac{\Delta c_p}{T} dT. \quad (34)$$

Если в интервале температур  $(298-T)$  К будет происходить какое-либо фазовое превращение, то необходимо также учесть его энтропию и энтальпию, как это сделано в уравнениях (15) и (24). В качестве первого приближения

$$\Delta G_T = \Delta H_{298} - T \Delta S_{298}.$$

Значения теплот и энтропий образования, плавления и испарения обычно настолько велики, что их нельзя не учитывать.

Для определения значения  $\Delta G$  и константы равновесия при данной температуре напишем уравнение (34) в развернутом виде:

$$\Delta G_T = \left( \Delta H_{298} - \int_0^{298} \Delta c_p dT \right) + \int_0^T \Delta c_p dT - T \left( \Delta S_{298} - \int_0^{298} \frac{\Delta c_p}{T} dT \right) - T \int_0^T \frac{\Delta c_p}{T} dT. \quad (34a)$$

В этом выражении слагаемое  $\Delta H_{298} - \int_0^{298} \Delta c_p dT = \Delta H_0$  обычно не пред-

ставляет теплового эффекта реакции при абсолютном нуле, так как формулы для  $c_p$ , используемые в таких расчетах, применимы лишь при  $T > 298$  К. Таким образом,  $\Delta H_0$  есть чисто расчетная величина, не имеющая определенного физического смысла. То же относится к слагаемому  $\Delta S_{298} - \int_0^{298} \frac{\Delta c_p}{T} dT = \Delta S_0$ .

Применим этот метод расчета для реакции<sup>1</sup>



<sup>1</sup> Формулы  $c_p$ , используемые в этом примере, могут не согласовываться с формулами, приведенными в Приложении 3. Однако, поскольку расчет упрощен для наглядности, нет необходимости проверять эти уравнения.

Теплота образования оксида алюминия  $\Delta H_{298}^{\circ} = -400000$  кал/моль, энтропия его образования

$$\Delta S_{298}^{\circ} = S_{Al_2O_3}^{\circ} - 2S_{Al}^{\circ} - 1,5S_{O_2}^{\circ} = 12,20 - 13,54 - 73,53 = 74,87.$$

Суммарная теплоемкость веществ, вступающих в реакцию, рассчитывается следующим образом:

$$c_p^{\circ}(1,5O_2) = 10,74 + 1,50 \cdot 10^{-3}T - 0,60 \cdot 10^5 T^{-2}$$

$$c_p^{\circ}(2Al) = 9,88 + 5,92 \cdot 10^{-3}T$$

$$\sum c_p^{\circ} = 20,62 + 7,42 \cdot 10^{-3}T - 0,60 \cdot 10^5 T^{-2}$$

и затем вычитается из уравнения для молярной теплоемкости  $\langle Al_2O_3 \rangle$ :

$$c_p^{\circ}(Al_2O_3) = 27,43 + 3,06 \cdot 10^{-3}T - 8,47 \cdot 10^5 T^{-2}.$$

В результате получим зависимость

$$\Delta c_p^{\circ} = 6,81 - 4,36 \cdot 10^{-3}T - 7,87 \cdot 10^5 T^{-2}.$$

Проинтегрировав ее, получим:

$$\int \Delta c_p^{\circ} dT = 6,81T - 2,18 \cdot 10^{-3}T^2 + 7,87 \cdot 10^5 T^{-1} + k_1.$$

Для  $T = 298$  К

$$\int \Delta c_p^{\circ} dT = 2029,5 - 193,5 + 2641 + k_1 = 4477 + k_1,$$

откуда

$$\int_{298}^T \Delta c_p^{\circ} dT = 6,81T - 2,18 \cdot 10^{-3}T^2 + 7,87 \cdot 10^5 T^{-1} - 4477.$$

Разделив выражение для  $\Delta c_p^{\circ}$  на  $T$  и проинтегрировав его, получаем:

$$\int \frac{\Delta c_p^{\circ}}{T} dT = 6,81 \ln T - 4,36 \cdot 10^{-3}T + 3,94 \cdot 10^5 T^{-2} + k_2$$

или

$$\int_0^{298} \frac{\Delta c_p^{\circ}}{T} dT = 38,80 - 1,30 + 4,44 + k_2 = 41,94 + k_2,$$

тогда

$$\int_{298}^T \frac{\Delta c_p^{\circ}}{T} dT = 6,81 \ln T - 4,36 \cdot 10^{-3}T + 3,94 \cdot 10^5 T^{-2} - 41,94.$$

Возвращаясь к уравнению (34), получаем:

$$\begin{aligned} \Delta G_T^{\circ}(\alpha) &= \Delta H_{298}^{\circ} + \int_{298}^T \Delta c_p^{\circ} dT - T \Delta S_{298}^{\circ} - T \int_{298}^T \frac{\Delta c_p^{\circ}}{T} dT = \\ &= (-400000) + (6,81T - 2,18 \cdot 10^{-3}T^2 + 7,87 \cdot 10^5 T^{-1} - 4477) - \\ &- (-74,87T) - (6,81T \ln T - 4,36 \cdot 10^{-3}T^2 + 3,94 \cdot 10^5 T^{-1} - 41,94T) = \\ &= -404477 - 15,68T \lg T + 2,18 \cdot 10^{-3}T^2 + 3,93 \cdot 10^5 T^{-1} + 123,62T. \end{aligned}$$

Это и есть типичная формула, применяемая для расчета изменения энергии Гиббса с температурой.

Величина, не зависящая от температуры, эквивалентна разности

$$\Delta H_{298}^{\circ} - \int_0^{298} \Delta c_p^{\circ} dT,$$

которая является воображаемым изменением энтальпии реакции при абсолютном нуле, т. е.  $\Delta H_0$ . Следовательно, мы можем записать основное уравнение для изменения стандартной энергии Гиббса реакции в следующем виде:

$$\Delta G_T^{\circ} = \Delta H_0^{\circ} + aT \lg T + bT^2 + cT^{-1} + dT. \quad (35)$$

Продолжая расчет энергии Гиббса в случае образования окиси алюминия, заметим, что величины теплоемкостей, которые мы использовали, являются действительными в следующих пределах: 273—3000 К для  $\langle \text{Al}_2\text{O}_3 \rangle$ , 298—1500 К для  $\langle \text{O}_2 \rangle$  и 273—932 К (температура плавления) для  $\langle \text{Al} \rangle$ . Поэтому формула (34а) применима в интервале температур от 298 до 932 К. Чтобы определить энергию Гиббса реакции при  $T > 932$  К, необходимо учесть плавление алюминия:



Уравнение реакции записывается таким способом для того, чтобы при сложении его с уравнением (α) получилось



Формулы энергии Гиббса также аддитивны.

Теплота реакции (β) равна удвоенной теплоте плавления алюминия с противоположным знаком:

$$\Delta H_{932}^{\circ}(\beta) = -2 \cdot 2500 = -5000 \quad \text{и} \quad \Delta S_{298}^{\circ}(\beta) = -5000/932 = -5,35.$$

Дальнейший расчет  $\Delta G_T^{\circ}(\beta)$  аналогичен расчету  $\Delta G_T^{\circ}(\alpha)$ :

$$2c_p^{\circ}(\text{Al}_{\text{ТВ}}) = 9,88 + 5,92 \cdot 10^{-3}T$$

$$2c_p^{\circ}(\text{Al}_{\text{Ж}}) = 14,0 \quad (\text{при } T = 932 \div 1273 \text{ К})$$

$$\Delta c_p^{\circ} = -4,12 + 5,92 \cdot 10^{-3}T,$$

$$\int \Delta c_p^{\circ} dT = -4,12T + 2,96 \cdot 10^{-3}T^2 + k_3,$$

$$\int \frac{\Delta c_p^{\circ}}{T} dT = -4,12 \lg T + 5,92 \cdot 10^{-3}T + k_4,$$

$$\int_{932}^T \Delta c_p^{\circ} dT = -4,12T + 2,96 \cdot 10^{-3}T^2 + 1269,$$

$$\int_{932}^T \frac{\Delta c_p^{\circ}}{T} dT = -9,49 \lg T + 5,92 \cdot 10^{-3}T + 22,66,$$

$$\Delta G_T^{\circ}(\beta) = \Delta H_{932}^{\circ}(\beta) + \int_{932}^T \Delta c_p^{\circ} dT - T \Delta S_{932}^{\circ}(\beta) - T \int_{932}^T \frac{\Delta c_p^{\circ}}{T} dT =$$

$$= (-5000) + (-4,12T + 2,96 \cdot 10^{-3}T^2 + 1269) - (-5,35T) - (-9,49 \lg T + 5,92 \cdot 10^{-3}T^2 + 22,66T) = -3731 + 9,49T \lg T - 2,96 \cdot 10^{-3}T^2 - 21,43T.$$



Данная зависимость выражает изменение энергии Гиббса при плавлении двух молей алюминия. Как при всех равновесных фазовых превращениях, это изменение равно нулю в самой точке плавления, но имеет определенное значение при других температурах и должно учитываться в ходе вычисления энергии Гиббса при температурах выше точки плавления. Чтобы определить энергию Гиббса для реакции ( $\gamma$ ), суммируем  $\Delta G_T^\circ (\alpha)$  и  $\Delta G_T^\circ (\beta)$  и получаем:

$$\Delta G_T^\circ (\gamma) = -408\,208 - 6,19T \lg T - 0,78 \cdot 10^{-3} T^2 + 3,93 \cdot 10^5 T^{-1} + 102,19T.$$

Формула расчета  $c_p$  жидкого алюминия не изменяется до 1273 К, а формула для  $\Delta G_T^\circ (\gamma)$  пригодна от точки плавления алюминия до указанной температуры, т. е. от 932 до 1273 К. Уравнение теплоемкости, используемое в этих расчетах, имеет обычную форму и успешно описывает поведение большинства веществ при  $T \geq 298$  К. Слагаемое, содержащее  $T^{-2}$ , определяет кривизну линии зависимости теплоемкости от температуры в большинстве случаев только до 600—700 К. Выше этих температур слагаемым, содержащим  $T^{-2}$ , в уравнении теплоемкости можно пренебречь. Слагаемое, линейно зависящее от температуры, определяет изменение теплоемкости в данной фазе при данном состоянии. При термодинамических расчетах нас чаще интересует изменение энергии Гиббса, чем теплоемкости индивидуальных реагентов и продуктов реакции. Приблизительные величины изменения стандартной энергии Гиббса при температуре на несколько сотен градусов выше 298 К можно вычислить, используя калориметрические данные для  $\Delta H_{298}^\circ$  и низкотемпературные значения  $\Delta S_{298}^\circ$ . Таким образом, получаем приблизительное значение:

$$\Delta \bar{G}_T^\circ = \Delta H_{298}^\circ - T \Delta S_{298}^\circ, \quad (36)$$

а отклонение приблизительного значения от реального изменения энергии Гиббса

$$\Delta G_T^\circ - \Delta \bar{G}_T^\circ = (\Delta H_T^\circ - \Delta H_{298}^\circ) - T (\Delta S_T^\circ - \Delta S_{298}^\circ). \quad (37)$$

Это отклонение с учетом изменения теплоемкости  $\Delta c_p = \Delta \alpha + \Delta \beta T + \Delta \gamma T^{-2}$  может быть выражено уравнением

$$(\Delta H_T^\circ - \Delta H_{298}^\circ) - T (\Delta S_T^\circ - \Delta S_{298}^\circ) = \int_{298}^T \Delta c_p dT - T \int_{298}^T \frac{\Delta c_p}{T} dT. \quad (38)$$

Определяем функцию отклонения теплоемкости

$$f(\Delta c_p) = \frac{1}{T} \int_{298}^T c_p dT - \int_{298}^T \frac{c_p}{T} dT \quad (39)$$

для каждого реагента и продукта реакции; изменение функции отклонения теплоемкости может быть выражено через изменение теплоемкости следующим образом:

$$\Delta f(\Delta c_p) = \frac{1}{T} \int_{298}^T \Delta c_p dT - \int_{298}^T \frac{\Delta c_p}{T} dT. \quad (39a)$$

Вычитая  $\Delta c_p$  и обозначив  $\varphi = 298/T$ , находим:

$$\Delta f(\Delta c_p) = \Delta \alpha (1 - \varphi + \ln \varphi) + (\varphi - 0,5\varphi^2 - 0,5) \Delta \beta T + (\varphi^{-1} - 0,5\varphi^{-2} - 0,5) \Delta \gamma T^{-2}. \quad (40)$$

Каждая из функций, заключенных в скобки, будет учтена при расчете отклонений энергии Гиббса для реакции, в которой применяется рекомендуемое уравнение теплоемкости, а дополнительные слагаемые могут быть рассчитаны для других уравнений теплоемкости. Если каждый член уравнения (40) умножить на температуру, при которой рассматривается данная реакция, а затем суммиро-

Т а б л и ц а 1. Значения коэффициентов уравнения (40) при различных температурах [2]

$T, K$	$-(1 - \varphi + \ln \varphi) T,$ кал	$-\left(\varphi - \frac{\varphi^2}{2} - \frac{1}{2}\right) T^2,$ ккал	$-\left(\frac{1}{\varphi} - \frac{1}{2\varphi^2} - \frac{1}{2}\right) \frac{1}{T},$ мкал
298	0	0	0
400	16	5,202	0,15
600	118	45,6	0,86
800	288	126,0	1,77
1000	509	246,4	2,77
1200	770	406,8	3,82
1400	1064	607,1	4,88
1600	1387	847,6	5,97
1800	1735	1128,0	7,06
2000	2106	1448,0	8,16

вать их с  $\Delta G_T^\circ$ , получим скорректированное уравнение стандартной энергии Гиббса при  $T$ .

Для облегчения расчета рекомендуется табулировать отклонения энергии Гиббса. В табл. 1 представлены значения коэффициентов уравнения (40), после умножения которых на приблизительные значения  $\Delta\alpha$ ,  $\Delta\beta$  и  $\Delta\gamma$  для рассматриваемой реакции получают отклонения энергии Гиббса. Можно дополнить значения в таблице теплоемкости и значения теплот образования и энтропии, поскольку в литературе появляются новые данные. Следуя программе расчета отклонения энергии Гиббса или составляя таблицы, как показано ниже, читатель имеет гибкую методику расчета для получения изменений стандартной энергии Гиббса с высокой точностью, поскольку учитывается «набор данных».

По данным табл. 1 можно заметить, что отклонения составят несколько килокалорий при нормальных условиях.

Неточность формул для расчета  $\Delta G_T^\circ$  довольно велика и является главным образом следствием ошибки в экспериментально найденных значениях теплот образования при комнатной температуре. Точность  $\pm 500$  кал может считаться хорошей, ошибки в 1000—3000 кал уже превышают допустимые. Следовательно, коэффициенты в этих формулах можно округлить без ущерба для точности. Кривые  $\Delta G^\circ/T$  для многих веществ мало отличаются от прямых линий. Поэтому в большинстве случаев без ущерба для точности можно вычертить кривую  $\Delta G^\circ/T$  на основании уравнения (34) и использовать ее для вывода простого уравнения

$$\Delta G_T^\circ = \Delta H_x^\circ - T\Delta S_x^\circ,$$

где  $\Delta H_x^\circ$  и  $\Delta S_x^\circ$  — значения, определяющие отношение  $\Delta G^\circ/T$ , которые не обязательно близки к  $\Delta H_{298}^\circ$  и  $\Delta S_{298}^\circ$  для данной реакции.

Изменение молярной теплоемкости  $\Delta c_p$  в результате реакции в очень большой степени зависит от изменения числа молей реагирующих газообразных компонентов. Если все данные, используемые в определении  $\Delta G_T^\circ$  известны с достаточной точностью, то

$$\Delta G_T^\circ = \Delta H_y^\circ + mT \lg T + T\Delta S_y^\circ. \quad (41)$$

Подобное уравнение может быть дано для любой реакции или в результате построения кривых по экспериментальным данным в зависимости от  $T$  и расчета констант по трем точкам, или же непосредственным решением уравнения (41) для трех температур. Если кривые будут совпадать при 300, 700 и 1200 К,

то отношения между постоянными уравнений (35) и (41) будут следующими:

$$\Delta H_y^\circ = \Delta H_a^\circ + 410 \cdot 10^3 b + 731 \cdot 10^{-5} c + 6,25 d,$$

$$m = a + 3,125 \cdot 10^3 b + 1,241 \cdot 10^{-5} c - 0,0224 d,$$

$$\Delta S_y^\circ = 1 - 8,78 \cdot 10^3 b - 4,37 \cdot 10^{-5} c + 0,0927 d.$$

Упрощенные формулы, выражающие  $\Delta G^\circ$  для некоторых реакций, приведены в Приложении 6.

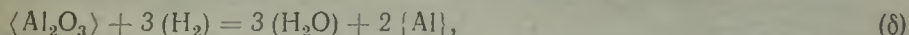
Фактически в данной книге этот метод используется только для упрощения громоздких уравнений энергии Гиббса, опубликованных в литературе. Выводя уравнения энергии Гиббса с учетом значений энтальпий и энтропий при данной температуре, а также теплоемкостей, авторы редко пользуются детально разработанной методикой, изложенной выше. Обычно уже имеются все уравнения  $\Delta c_p$  вплоть до температуры кипения одного из реагентов или продуктов реакции и значения  $\Delta c_p$  рассчитывают при нескольких температурах, например при 400, 700, 1000, 1300 и 1600 К. Эти значения, конечно, изменяются с температурой, но не больше, чем теплоемкости индивидуальных веществ при условии, что не происходит превращения из конденсированного в газообразное состояние. Затем значения  $\Delta c_p$  усредняют и действия, описанные выше, производят со средним, т. е. постоянным значением  $\Delta c_p$ .

Точность этого наиболее быстродействующего метода должна быть тождественна точности других методов определения термодимических свойств. Он применяется в том случае, когда все данные, включенные в оценку, реальны и точны, метод позволил авторам настоящей книги использовать двухчленное уравнение для  $\Delta c_p$ .

Значения энергии Гиббса рассчитаны по уравнению (34) для диссоциации окиси алюминия согласно реакциям ( $\alpha$ ) и ( $\gamma$ ). Поскольку в реакции участвует только один газообразный компонент — кислород, его равновесное давление можно определить по уравнению (30а), которое можно записать следующим образом для реакций ( $\alpha$ ) и ( $\gamma$ ) при расчете на 1 моль кислорода:

$$2/3 \Delta G_T^\circ = -4,574 T \lg (1/p_{O_2}) = 4,574 \lg p_{O_2}.$$

Значения давлений газообразных компонентов реакций ( $\alpha$ ) и ( $\gamma$ ), а также восстановления алюминия из  $Al_2O_3$  водородом:



вычисленные на основании этого уравнения, приводятся в табл. 2.

Для иллюстрации возможности использования этих данных рассмотрим вопрос о том, является ли восстановление окиси алюминия водородом практически осуществимым.

Уравнение ( $\delta$ ) можно получить в результате сочетания ( $\gamma$ ) с уравнением



В соответствии с этим

$$\Delta G_T^\circ(\delta) = \Delta G_T^\circ(\epsilon) - \Delta G_T^\circ(\gamma).$$

Т а б л и ц а 2. Давление кислорода при термической диссоциации  $Al_2O_3$  и восстановлении водородом

T, K	$\Delta G (\alpha, \gamma)$	$p_{O_2}$ , ат	$\Delta G (\delta)$	$p_{H_2O}/p_{H_2}$
1000	-324 790	$4 \cdot 10^{-48}$	186 730	$2,4 \cdot 10^{-14}$
1200	-308 950	$3 \cdot 10^{-38}$	179 000	$1,3 \cdot 10^{-11}$
1400	-293 200	$3 \cdot 10^{-31}$	171 400	$1,2 \cdot 10^{-9}$

Воспользуемся упрощенными формулами для  $\Delta G$ , которые выведены описанным выше способом:

$$\Delta G_T^\circ (\epsilon) = -171\,750 + 13,44T \lg T - 6,63T,$$

$$\Delta G_T^\circ (\gamma) = -405\,760 - 3,75T \lg T + 92,22T.$$

В результате вычитания  $\Delta G_T^\circ (\gamma)$  из  $\Delta G_T^\circ (\epsilon)$  получаем:

$$\Delta G_T^\circ (\delta) = 234\,010 + 17,19T \lg T - 98,85T.$$

Воспользовавшись уравнением (30), можно вычислить константу равновесия реакции (δ):

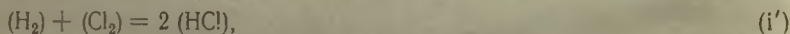
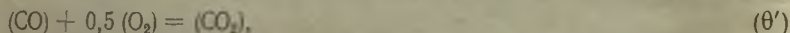
$$1/3\Delta G_T^\circ (\delta) = -4,574T \lg (p_{\text{H}_2\text{O}}/p_{\text{H}_2}).$$

В табл. 2 включены величины изменения энергии Гиббса для указанной реакции при температурах от 1000 до 1400 К. Очевидно, что равновесие реакции (δ) сильно сдвинуто влево и восстановление можно осуществить только в условиях непрерывного тока сухого водорода, содержащего водяного пара  $< 3 \cdot 10^{-12} \%$  (по массе) при 1000 К. Ввиду того что такая чистота является недостижимой на практике, можно сделать заключение, что  $\text{Al}_2\text{O}_3$  нельзя восстановить водородом при указанных температурах (факт, который хорошо известен металлургам). Если бы такая степень влажности даже и была достижима, реакция все равно не была бы осуществимой ввиду того, что потребовался бы огромный объем циркулирующего водорода для удаления ничтожных количеств кислорода, появляющегося в результате установления равновесия диссоциации окисла.

Мы рассмотрели способы вычисления константы равновесия из энергий Гиббса и других термохимических данных. Измерения равновесных давлений в свою очередь можно применить для определения энергии Гиббса реакций. Такие расчеты проводились главным образом для реакций следующего типа:



Энергия Гиббса образования соединений металлов может быть найдена путем определения константы равновесия реакции и сочетания полученного значения с данными по энергиям Гиббса дополнительных реакций:



Например:

$$\Delta G_T^\circ (\text{FeO}) = \Delta G_T^\circ (\text{H}_2\text{O}) - \Delta G_T^\circ (\eta).$$

Таким образом, энергии Гиббса веществ или реакций можно вычислить из теплот образования, энтропий и теплоемкостей, используя уравнения при  $T = 298 \text{ К}$  и (34), непосредственно по результатам измерений констант равновесия реакции, пользуясь уравнениями (30) и (30а); из данных об э. д. с., пользуясь уравнением (31), при условии, что рассматриваемая реакция может быть источником тока в гальваническом элементе; по результатам совместного рассмотрения уравнений энергии Гиббса, как это было показано на примере уравнений (δ) и (η).

### 3. Растворы

#### Парциальная молярная энергия Гиббса

В предыдущих разделах мы рассматривали элементы или вещества, устойчивые только при определенном простом соотношении между атомами, т. е. вещества, к которым применимо правило кратных отношений Дальтона. Такое постоянство состава характерно для органических и неорганических соединений, в которых атомы связаны посредством главных валентных связей (гомо- и гетерополярных). Эти связи возникают в результате того, что некоторые электроны становятся общими для различных атомов, либо вследствие перехода электронов от одних атомов к другим. Такие соединения в устойчивом твердом состоянии, как правило, имеют упорядоченное строение, энтропия их при абсолютном нуле равна нулю.

«Металлическая» связь, которая обычно проявляется в сплавах, возникает не в результате обмена электронами. Скорее можно сказать, что атомы, составля-

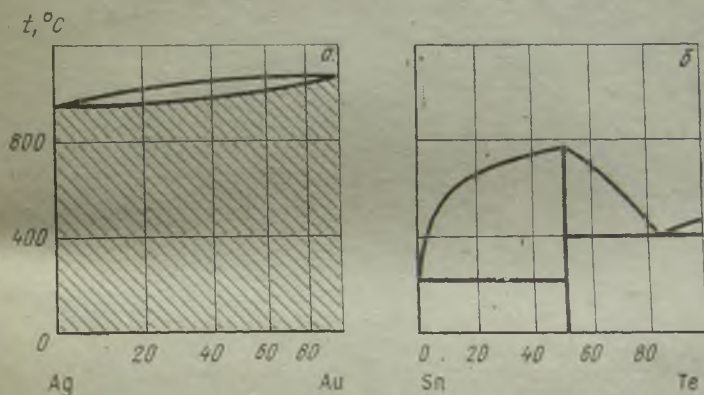


Рис. 7. Диаграммы состояния систем Ag — Au (а) и Sn — Te (б)

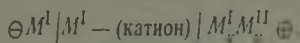
ющие такие системы (если выразить это несколько упрощенно), удерживаются в общей массе при помощи так называемого электронного газа. Такая связь не требует того, чтобы разные атомы составляющих компонентов находились в простых стехиометрических отношениях, и поэтому интерметаллические фазы часто оказываются стабильными при колебаниях их состава в довольно широких пределах. Эти пределы определяются относительными размерами ионов, а также соотношением металлического гомо- и гетерополярного компонентов в суммарной величине сил связи. В интерметаллических соединениях вряд ли возможен только один вид связи.

Смешанные силы связи в относительно широких пределах гомогенности присутствуют в некоторых соединениях кислорода, серы и азота с переходными металлами. Поэтому не является неожиданностью, что такие соединения, так  $\text{TiO}$ ,  $\text{TiN}$ ,  $\text{VN}$  и  $\text{MoS}_2$  имеют металлическую проводимость.

Термохимические свойства сплавов переменного состава отличаются от свойств чистых соединений постоянного состава. Сказанное выше справедливо и для жидких смесей, как, например, смесей металлов и неорганических солей, которые обычно полностью взаимно растворимы. Рассмотрим в качестве примеров каждого из крайних типов систему Ag—Au (рис. 7, а), которая представляет собой однородный неупорядоченный твердый раствор, состоящий из указанных компонентов, смешивающихся во всех отношениях, и систему Te—Sn (рис. 7, б), которая включает соединение определенного состава, но в которой не содержится и следов твердого раствора. Чтобы сравнить эти системы, необходимо экспериментально определить изменение энергии Гиббса для всего ряда сплавов.

Это наиболее просто осуществить, сконструировав гальванические элементы, э. д. с. которых была бы мерой величин энергии Гиббса. Отрицательным электродом такого элемента должен быть более электроположительный из двух

данных металлов, а положительным электродом — сплав. Катионом электролита является металл анода в ионизированном виде. Элемент может быть схематически представлен следующим образом:



Во время работы элемента металл  $M^I$  переходит в сплав  $M_x^I M_y^{II}$ . При потенциометрическом методе, применяемом для измерения э. д. с., перенос  $M^I$  не должен был бы происходить, следовательно, состав сплава не должен был бы изменяться. В действительности, однако, всегда имеет место перенос небольшого количества вещества, которое следует принимать во внимание при оценке точности метода.

Два сплава, указанные выше, были исследованы экспериментально при помощи этого метода.

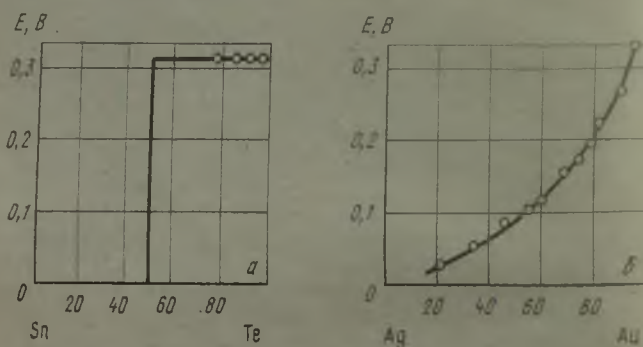
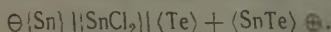


Рис. 8. Э. д. с. концентрационных элементов с электродами, изготовленными из сплавов Sn — Te (а) и Ag — Au (б)

Оловяннотеллуровый элемент — сплав любого состава в пределах между SnTe и Te может быть представлен в следующем виде [3]:



Э. д. с. возникает в результате образования  $\langle \text{SnTe} \rangle$  из жидкого олова и твердого теллура и является постоянной для всех составов сплава (рис. 8, а). Изменение энергии Гиббса  $\Delta G^\circ = -2 \cdot 23066E$  является следствием соединения моля  $\{ \text{Sn} \}$  с молем  $\{ \text{Te} \}$ . Сплав, состав которого находится в пределах между SnTe и Sn, не дает никакой э. д. с., поскольку отсутствует свободный теллур, необходимый для соединения с оловом. Система Au—Ag, которая была изучена в работе [4], может быть схематически представлена в виде



Э. д. с., возникающая в результате перехода Ag в твердый раствор  $\text{Ag}_x \text{Au}_y$ , изменяется при изменении состава сплава (рис. 8, б).

$\Delta G_{\text{Ag}} = -23066E$  представляет собой изменение энергии Гиббса при растворении моля  $\langle \text{Ag} \rangle$  в бесконечно большом количестве сплава  $\langle \text{Ag}_x \text{Au}_y \rangle$  (состав твердого раствора остается неизменным при растворении серебра). Можно предположить, что изменение энергии Гиббса будет возрастать с увеличением содержания золота в сплаве, так как атомы серебра, выделившиеся на аноде, будут реагировать с атомами золота, присутствующими там в большой концентрации, к которым они имеют сродство. Изменение энергии Гиббса может быть выражено в виде парциальной молярной энергии Гиббса  $\Delta \bar{G}$  при растворении  $\langle \text{Ag} \rangle$  в сплаве  $\langle \text{Ag}_x \text{Au}_y \rangle$ . Этой функции соответствуют  $\Delta \bar{H}$  и  $\Delta \bar{S}$  — парциальные молярные энтальпия и энтропия, которые обозначаются черточкой над символом, например  $\Delta \bar{G}$ .

Можно сравнить интегральную и молярную термодинамические функции, рассмотрев бинарный сплав, к которому применимы оба вида функций. Интегральные величины  $\Delta G$ ,  $\Delta H$  и  $\Delta S$  даны для грамм-атомов либо для молей.

Парциальные молярные термодинамические функции  $\Delta \bar{G}$ ,  $\Delta \bar{H}$  и  $\Delta \bar{S}$ , как правило, выражаются в величинах, относящихся к грамм-атому компонента А.

Если в качестве примера рассмотреть сплав серебра с золотом, то изменение парциальной энергии Гиббса можно представить как разность между энергиями Гиббса серебра в чистом и растворенном состоянии в сплаве. Эти две величины часто применяются и известны (по Гиббсу) под названием химического потенциала, обозначаемого знаком  $\mu$ . Если обозначить химический потенциал чистого металла через  $\mu_{Ag}$ , а химический потенциал растворенного металла через  $\mu_{[Ag]}$ , то

$$\Delta \bar{G}_{Ag} = \mu_{[Ag]} - \mu_{Ag}. \quad (42)$$

Химические потенциалы часто рассматривают при теоретическом исследовании, но значительно реже при числовых расчетах типа рассматриваемых в данной книге. Для химических потенциалов веществ в стандартном состоянии пользуются условными значениями. Следовательно, значения химических потенциалов, так же как и энергий Гиббса, не являются истинными. Нас интересует лишь разность химических потенциалов, которую можно отнести к энергии Гиббса данного вещества в его чистом состоянии. Авторы предпочитают пользоваться обозначением  $\Delta \bar{G}$  вместо  $\mu$  для разности химических потенциалов, чтобы таким образом отметить связь этой функции с другими парциальными молярными функциями  $\Delta \bar{H}$  и  $\Delta \bar{S}$ .

Измерения э. д. с. элементов и давления пара являются основными методами определения парциальных молярных величин. Калориметрическими методами, как правило, определяют интегральные величины.

Мы рассматривали измерения электродвижущих сил главным образом в качестве примера применения этого метода для определения парциальных термодинамических величин. В заключение для реакции вида  $A + A_m B_n = A_{m+1} B_n$  можно привести соотношения:

$$\Delta \bar{G}_A = -23066zE_A, \quad (43)$$

$$\Delta \bar{G}_A = \Delta \bar{H}_A - T \Delta \bar{S}_A, \quad (43a)$$

$$\Delta \bar{H}_A = 23066z (T dE_A/dT - E_A), \quad (44)$$

$$\Delta \bar{H}_A = 23066z [0,5 (T_1 + T_2) (E_2 - E_1)/(T_2 - T_1) - 0,5 (E_1 + E_2)], \quad (44a)$$

$$\Delta \bar{S}_A = 23066z dE_A/dT, \quad (45)$$

$$\Delta \bar{S}_A = 23066z (E_2 - E_1)/(T_2 - T_1), \quad (45a)$$

где  $E$  измеряется в вольтах.

Интегральные значения термодинамических функций раствора с мольными долями  $N_A$  и  $N_B$  элементов А и В связаны с парциальными значениями уравнениями:

$$\Delta G = N_A \Delta \bar{G}_A + N_B \Delta \bar{G}_B, \quad (46)$$

$$\Delta H = N_A \Delta \bar{H}_A + N_B \Delta \bar{H}_B, \quad (46a)$$

$$\Delta S = N_A \Delta \bar{S}_A + N_B \Delta \bar{S}_B. \quad (46b)$$

#### *Давление пара и парциальные энергии Гиббса*

Изменение энергии Гиббса для случая, когда 1 моль идеального газа при постоянной температуре претерпевает изменение давления от  $p_1$  до  $p_2$ , представлено уравнением

$$\Delta G = RT \ln (p_2/p_1). \quad (47)$$

Это выражение может быть применено к серии измерений, сделанных для сплавов Sn—Te и Ag—Au, которые проводили электрохимическим способом. Для сплава любого состава существует газовая фаза, давление которой складывается из парциальных давлений паров каждого компонента. Парциальное давление пара каждого компонента изменяется с изменением температуры и состава сплава и находится в равновесии с давлением пара конденсированной фазы. Из этого следует, что изменение энергии Гиббса в случае, когда к большому объему сплава изотермически добавляют моль чистого компонента так, что не происходит изменение состава, равно изменению энергии Гиббса в случае, когда моль пара компонента претерпевает изменение давления от  $p^0$  — давления пара чистого компонента при данной температуре, до  $p$  — давления пара компонента в сплаве. Этот процесс можно представить следующей схемой (рис. 9).

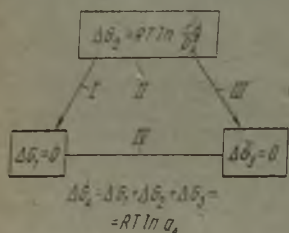


Рис. 9. Измерение энергии Гиббса: I и III — испарение и конденсация в равновесных условиях; II — изменение давления от  $p_A^0$  до  $p_A$ ; IV — перенос моля компонента А

Поскольку эти переходы составляют замкнутый цикл, изменение энергии Гиббса

$$\Delta \bar{G}_A = RT \ln (p_A/p_A^0). \quad (47a)$$

В таком случае парциальное давление компонента над сплавом будет изменяться так же, как и  $\Delta G$  раствора компонента, и их абсолютные значения будут зависеть от давления пара чистого компонента при данной температуре. Отношение давлений пара вещества в чистом и в растворенном состоянии, связанное с термодинамической функцией, назовем активностью и обозначим символом  $a$ . Таким образом:

$$\Delta \bar{G}_A = RT \ln a_A. \quad (47b)$$

Это выражение не имеет непосредственной связи с составом сплава, но мы можем связать активность с составом уравнением  $a_i = \gamma_i N_i$ , где  $\gamma_i$  — коэффициент активности компонента  $i$  в сплаве, а величина  $\gamma_i N_i$  может иметь значение от нуля до единицы. Отсюда следует, что

$$\Delta \bar{G}_i = RT \ln \gamma_i + RT \ln N_i. \quad (48)$$

Имеются две частные упрощенные формы этого уравнения, которыми иногда выражают парциальную энергию Гиббса как функцию мольного содержания компонента. Если  $\gamma = 1$ , то уравнение (48) с учетом (47b) преобразуется к виду

$$a_i = N_i. \quad (49)$$

Эта формула выражает закон Рауля, который часто применим в довольно широкой области концентраций.

Вторую, упрощенную, форму уравнения (49) получим, если  $\gamma_i$  постоянна, но необязательно равна единице в пределах данного состава. Это уравнение для разбавленных растворов называется законом Генри и может быть представлено в форме

$$a_i = k N_i, \quad (50)$$

где  $k$  — константа данной системы — изображается касательными, показанными на рис. 10 в виде пунктирных линий.

Простого закона, на основании которого можно было бы определить давление пара компонента бинарной смеси для промежуточных концентраций, не существует. Законы Генри и Рауля верны для предельных случаев, но они часто оказываются применимыми в довольно широкой области концентраций. Знание их облегчает построение кривых активности для веществ с полной взаимной растворимостью даже в тех случаях, когда число произведенных измерений является незначительным.

Активность вещества может быть получена путем определения отношения давления его пара над раствором к давлению пара в чистом состоянии. Парциальная молярная энергия Гиббса раствора вещества находится в простом соотношении с величиной его активности, как это будет показано на примере сплавов



цинк—алюминий в жидком состоянии. При сложении следующих уравнений получаем:

$$\{Zn\} = (Zn) \text{ при } p_{Zn}, \Delta G_0$$

$$\{Al_m Zn_{(n+1)}\} = \{Al_m Zn_n\} + (Zn) \text{ при } p'_{Zn}, \Delta \bar{G}_1$$

$$\{Al_m Zn_n\} + (Zn) = \{Al_m Zn_{(n+1)}\}; \Delta \bar{G}_{Zn}$$

где  $\Delta G_0$  — энергия Гиббса испарения одного моля цинка;  $\Delta \bar{G}_1$  и  $\Delta \bar{G}_{Zn}$  — парциальные молярные энергии Гиббса растворения соответственно газообразного и жидкого цинка в сплаве  $\{Al_m Zn_n\}$ .

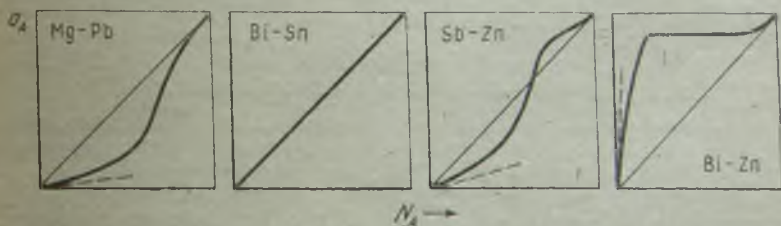
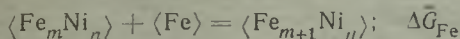
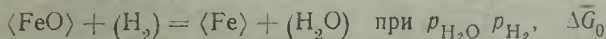
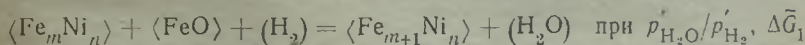


Рис. 10. Активности компонентов в жидких бинарных смесях

Поскольку  $\Delta G_0 = -RT \ln p_{Zn}$ ,  $\Delta \bar{G}_1 = -RT \ln p'_{Zn}$  и  $\Delta \bar{G}_{Zn} = \Delta \bar{G}_0 - \Delta \bar{G}_1$ , то

$$\Delta \bar{G}_{Zn} = RT \ln (p'_{Zn}/p_{Zn}) = RT \ln a_{Zn} = 4,574 \lg a_{Zn}. \quad (51)$$

Активности могут быть найдены на основании данных о равновесной системе, состоящей из раствора и газообразной фазы. Например, равновесную систему — смесь водорода с водяным паром — часто используют при экспериментальных исследованиях. Это можно показать на примере железоникелевых сплавов, которые образуют непрерывный ряд твердых растворов при высоких температурах. Активность железа рассчитывают по отношению парциальных давлений паров воды и водорода над FeO, находящемся в контакте со сплавами и чистым железом:



$$a_{Fe} = (p_{H_2O}/p_{H_2}) / (p'_{H_2O} p'_{H_2}),$$

$$\Delta \bar{G}_{Fe} = RT \ln a_{Fe}. \quad (51a)$$

Парциальные молярные теплоты и энтропии раствора можно определить с учетом э. д. с. по формулам (43)—(45), а также применяя уравнения Гиббса—Гельмгольца:

$$\Delta \bar{G}_A = RT \ln a_A = 4,574T \lg a_A, \quad (51b)$$

$$\Delta \bar{H}_A = -4,574T^2 d \lg a_A / dT, \quad (52)$$

$$\Delta \bar{H}_A = -4,574T_1 T_2 (\lg a_2 - \lg a_1) / (T_2 - T_1), \quad (52a)$$

$$\Delta \bar{S}_A = -4,574 (T d \lg a_A / dT + \lg a_A), \quad (53)$$

$$\Delta \bar{S}_A = -4,574 [0,5 (T_1 + T_2) (\lg a_2 - \lg a_1) / (T_2 - T_1) + 0,5 (\lg a_2 + \lg a_1)]. \quad (53a)$$

Поскольку энергию Гиббса вещества в растворе можно определить измерением э. д. с., его активность может быть определена таким же способом:

$$\Delta \bar{G}_A = -ZFE = RT \ln a_A.$$

Отсюда

$$\ln a_A = -ZFE/(RT) \quad (54)$$

или, вводя числовые значения констант, получаем:

$$\lg a_A = -5043ZE/T. \quad (54a)$$

Мы указали основные способы получения значений активности. Далее рассмотрим методы определения активностей из диаграмм равновесия, а также по данным о плавлении в условиях равновесия.

*Вычисление интегральных величин  
по данным о парциальных молярных величинах*

Нередко при изучении ряда растворов применимы только те экспериментальные методы, при помощи которых в первую очередь определяют парциальные молярные величины. Интегральные значения термодинамических функций определяются затем из этих данных при помощи графических методов.

Для простоты мы сперва рассмотрим систему, составные части которой А и В образуют непрерывный ряд твердых растворов. Как правило, парциальные молярные величины для обоих компонентов раствора нельзя получить экспериментальным путем. Правило фаз показывает, что парциальные давления паров двух компонентов бинарной системы являются взаимно зависимыми. Отсюда можно сделать вывод, что их парциальные молярные термодинамические функции также должны быть связаны, и эта связь была установлена Маргулесом, разбившим обобщение Гиббса и Дюгема.

Уравнение Гиббса—Дюгема можно применить для расчета изменения парциальной молярной энергии Гиббса компонента В бинарного сплава в пределах концентраций от  $N'_B$  до  $N''_B$ , если свойства компонента А известны в том же пределе концентраций. Таким образом:

$$\ln(a''_B/a'_B) = - \int_{N'_B}^{N''_B} (N_A/N_B) d \ln a_A. \quad (55)$$

Очевидно, активность компонента В можно рассчитать этим же способом, когда известен один из композиционных пределов.

Применяя это уравнение, важно учитывать, что если нет информации о свойствах компонента В, парциальные молярные функции другого компонента А должны быть известны особенно точно при малых концентрациях растворенного вещества. Так как парциальная молярная энтропия и энергия Гиббса неупорядоченных растворов стремятся к бесконечности при приближении концентрации к нулю, то обычно вводят так называемые функции приращений  $\Delta \bar{S}_A^E$  и  $\Delta \bar{G}_A^E$ , которые определяют по уравнениям

$$\Delta \bar{S}_A^E = \Delta \bar{S}_A + R \ln N_A \quad (56)$$

и

$$\Delta \bar{G}_A^E = \Delta \bar{G}_A - RT \ln N_A = RT \ln \gamma_A, \quad (57)$$

и соответствующие формулы можно написать для компонента В.

Уравнение Гиббса—Дюгема можно представить в аналогичной форме:

$$\ln \frac{\gamma''_B}{\gamma'_B} = - \int_{N'_B}^{N''_B} \frac{N_A}{N_B} d \ln \gamma_A, \quad (58)$$

где  $dN_A = -dN_B$  в бинарной системе. Так как коэффициент активности  $\gamma_A$  достигает постоянного значения для разбавленного раствора А в В и  $\gamma_A = 1$  для чистого вещества А, интегральную составляющую приращения энергии Гиббса можно точно оценить. В то же время следует определить величину интеграла от функции, в которой используется непосредственно величина активности.

Если требуется рассчитать концентрационную зависимость интегральных молярных термодинамических функций от измеренных величин парциальных молярных функций одного из компонентов, необходимо использовать уравнение Дюгема—Маргулеса в следующем виде:

$$\Delta Z_f = N_B \int_0^{N_A} \frac{\Delta \bar{Z}_A}{N_B^2} dN_A, \quad (59)$$

где символ  $Z$  означает  $H$ ,  $S^E$  и  $G^E$ .

Иногда применяют следующую более удобную формулу:

$$\Delta Z_f = N_B \int_0^x \Delta \bar{Z}_A dx, \quad (60)$$

где  $x = N_A/N_B$ . Применение уравнения Дюгема—Маргулеса для расчета можно проиллюстрировать одним примером. Величины э. д. с. на рис. 8, б преобразованы в приращения энергии Гиббса и нанесены на рис. 11 в зависимости от

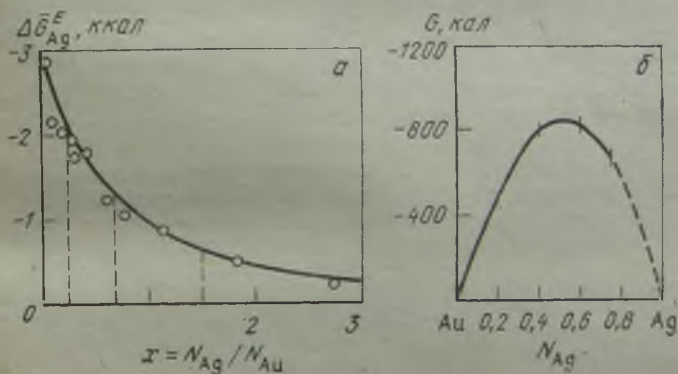


Рис. 11. Приращения парциальной (а) и интегральной (б) молярных энергий Гиббса в системе Au — Ag

атомного отношения  $N_{Ag}/N_{Au}$ , которое представляет собой количество грамм-атомов серебра, связанных с грамм-атомом золота при данной концентрации. Приращение интегральной энергии Гиббса, приходящейся на грамм-атом раствора, состав которого представлен величиной  $x$ , определяется делением площади под кривой (см. рис. 11, б) в пределах от 0 до  $x$  на величину  $(x + 1)$ .

Интегральные значения теплоты и энтропии образования раствора определяются таким же способом соответственно из  $\Delta \bar{H}_A$  и  $\Delta \bar{S}_A^E$ .

Интегрирование парциальных молярных функций, выраженных кривыми, усложняется, если система содержит несколько гомогенных фаз, разделенных гетерогенными областями. Установим связь между парциальной и интегральной молярными величинами термодинамических функций для двух различных типов системы. Сплошные линии на рис. 12 отвечают интегральным энергиям Гиббса двух бинарных систем: не включающей области твердых растворов и включающей непрерывный ряд твердых растворов. Касательная к этим линиям в любой точке

отсекает ординаты  $N_A = 0$  и  $N_A = 1$ , соответствующие значениям парциальной энергии Гиббса компонентов А и В соответственно. Эти значения для твердых растворов непрерывно изменяются, но остаются постоянными в случае гетерогенных

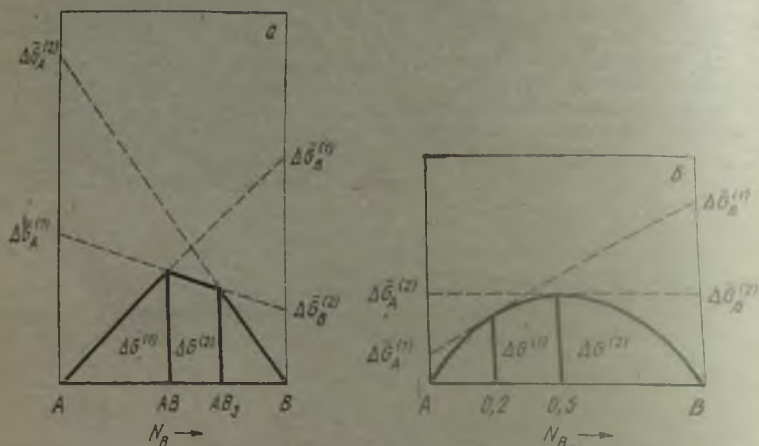


Рис. 12 Соотношение между приращениями парциальной и интегральной энергий Гиббса в системах, образующих промежуточные соединения [ $\Delta G^{(1)}$ :  $0,5A + 0,5B = A_{0,5}B_{0,5}$ ;  $\Delta G^{(2)}$ :  $0,25A + 0,75B = A_{0,25}B_{0,75}$ ;  $\Delta G_B^{(1)}$ :  $B + \infty(xAB + yA) = AB + \infty(xAB + yA)$ ;  $\Delta G_B^{(2)}$ :  $B + \infty(xAB_3 + yAB) = AB_3 + \infty(xAB_3 + yAB)$ ] (а) и характеризующихся полной взаимной растворимостью компонентов [ $\Delta G^{(1)}$ :  $0,2B + 0,8A = A_{0,8}B_{0,2}$ ;  $\Delta G^{(2)}$ :  $0,5B + 0,5A = A_{0,5}B_{0,5}$ ;  $\Delta G_B^{(1)}$ :  $B + \infty(A_{0,8}B_{0,2}) = A_4B + \infty(A_{0,8}B_{0,2})$ ;  $\Delta G_B^{(2)}$ :  $B + \infty(A_{0,5}B_{0,5}) = AB + \infty(A_{0,5}B_{0,5})$ ] (б)

фаз из двух компонентов, взятых в различной пропорции, однако при условии, что каждый компонент имеет постоянный химический состав.

Непрерывный ряд твердых растворов дает плавные кривые, представленные на рис. 13. В системе другого типа давление пара изменяется ступенчато, что

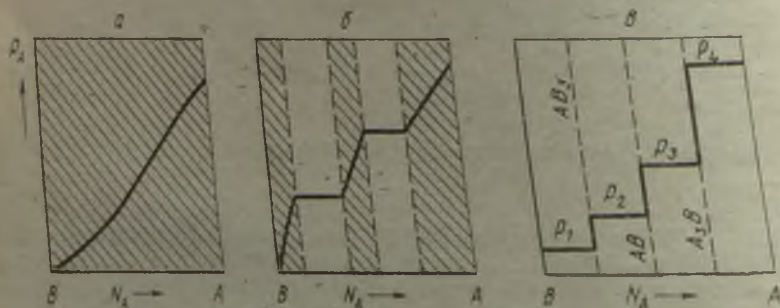


Рис. 13. Схематические кривые давления пара в системах: а — гомогенной; б — трехфазной; в — содержащей три соединения

указывает на образование нового соединения с более высоким содержанием летучего компонента. Величина возрастания давления является мерой отличия энергии Гиббса фазы, богатой компонентом А, от общей энергии Гиббса компонента А и фазы, бедной компонентом А, например  $G_{(A_2B)} - G_{(AB+2A)}$ .

Часто в самом начале процесса чрезвычайно трудно измерить весьма малое давление пара. Однако такие измерения необходимы, так как иначе интегральные термохимические данные будут неполными. Если измерить давление пара трудно, то необходим какой-либо косвенный способ его определения.

Рассмотрим двухкомпонентную систему, компонент А которой легко летуч, а компонент В и промежуточные соединения АВ<sub>3</sub>, АВ, А<sub>3</sub>В представляют собой конденсированные фазы.

Пусть давления паров АВ<sub>3</sub>, АВ, А<sub>3</sub>В и А будут соответственно равны  $p_1$ ,  $p_2$ ,  $p_3$  и  $p_4$ . Рассмотрим изменения энергии Гиббса после каждой последующей реакции:

$$3В + А = АВ_3, \Delta G_1 = 4,574T \lg (p_1/p_4);$$

$$1/2 АВ_3 + А = 3/2 АВ, \Delta G_2 = 4,574T \lg (p_2/p_4);$$

$$1/2 АВ + А = 1/2 А_3В, \Delta G_3 = 4,574T \lg p_3/p_4.$$

Тогда интегральные энергии Гиббса окажутся равными:

$$3В + А = АВ_3, \Delta G_1;$$

$$В + А = АВ, \Delta G_2 = 1/3 \Delta G_1 + 2/3 \Delta \bar{G}_2;$$

$$В + 3А = А_3В, \Delta G_3 = \Delta G_2 + 2 \Delta \bar{G}_3.$$

Таким образом, для определения интегральной энергии Гиббса требуется измерить давление  $p_1$ .

То же самое можно сказать об определении изменений энергии Гиббса по данным, аналогичным представленным на рис. 13. Точность интегральных термодинамических данных, полученных из таких кривых, зависит от наименьшей концентрации компонента А, при которой возможно измерение давления его пара. Ниже указанной концентрации следует провести экстраполяцию, и, поскольку кривизна может значительно изменяться, необходимо, чтобы этот отрезок кривой был как можно короче для уменьшения ошибки до минимума.

Методы определения энергий Гиббса (например, по измерениям давления пара, э. д. с.) позволяют получить в основном парциальные термодинамические функции. Калориметрическими методами обычно можно определить интегральные теплоты образования. Лучшей методикой для определения термодинамических свойств бинарных систем с областями гомогенности является дифференцирование кривых зависимости энтальпии от концентрации, позволяющее рассчитать парциальные энтропии на основе парциальных энергий Гиббса и дифференциальных теплот, а затем интегрирование парциальных приращений энтропий. К сожалению, интегральные энтальпии редко получают с высокой степенью точности, необходимой для дифференцирования.

Дифференцирование можно выполнить графически (см. рис. 12, б). Такой метод недостаточно точен, но результаты можно проверить последующим графическим интегрированием. Для дифференцирования относительно простых кривых зависимости энтальпии (или приращения энергии Гиббса) от концентрации Гуггенгейм [5] предложил следующее уравнение для интегральных теплот:

$$\Delta H_f = N_A N_B [a_0 + a_1 (N_A - N_B) + a_2 (N_A - N_B)^2 + a_3 (N_A - N_B)^3], \quad (61)$$

где  $a_0, a_1, a_2$  и  $a_3$  — коэффициенты, полученные на основании экспериментальных данных. Для парциальных молярных теплот получают:

$$\begin{aligned} \Delta \bar{H}_A = N_B^2 [a_0 + a_1 (3N_A - N_B) + a_2 (5N_A - N_B)(N_A - N_B) + \\ + a_3 (7N_A - N_B)(N_A - N_B)^2]. \end{aligned} \quad (62)$$

$$\begin{aligned} \Delta \bar{H}_B = N_A^2 [a_0 + a_1 (N_A - 3N_B) + a_2 (N_A - 5N_B)(N_A - N_B) + \\ + a_3 (N_A - 7N_B)(N_A - N_B)^2]. \end{aligned} \quad (62a)$$

Для упрощения кривых энтальпии можно уменьшить число членов в уравнениях. Если  $a_1 = a_2 = a_3 = 0$ , то уравнения (61)—(62a) принимают вид:

$$\Delta H_f = a_0 N_A N_B, \quad (63)$$

$$\Delta \bar{H}_A = a_0 N_B^2 \text{ и } \Delta \bar{H}_B = a_0 N_A^2. \quad (64)$$

Однако на практике редко встречаются симметричные кривые зависимости теплоты от концентрации.

На основании точных экспериментальных значений теплот смешения жидких растворов ртути и свинца при 335 °С рассчитаны следующие величины:

$\Delta H_f$ , кал/моль	-28	-17	+15	+55	+94	+126	+144	+140	+98
$N_{Hg}$ . . . . .	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9

В соответствии с (61) для  $N_{Hg} = 0,1; 0,3; 0,5$  и  $0,7$  например, получаем следующие значения коэффициентов:  $a_0 = 377$ ,  $a_1 = 737$ ,  $a_2 = 16$ ,  $a_3 = 215$ .

В литературе приведено много примеров описания функций  $\Delta H_f/N_A N_B$  и  $\Delta G_f^E/N_A N_B$  для бинарных систем простыми степенными рядами. Следовательно:

$$\Delta G_f^E/N_A N_B = \sum_{i=0} a_i N_B^i. \quad (65)$$

Если для рассматриваемой системы получено мало данных, то используют степенные ряды из нескольких членов. Когда данных много, становится возможным дать более точное представление, составляя большие степенные ряды.

Для простых степенных рядов каждая стадия корректировки обычно означает повторное разложение степенного ряда с новыми значениями каждого коэффициента  $a_i$ . Такой повторный расчет не требует много времени при правильной программе расчета, но изменения значений на каждой стадии расчета не следует принимать во внимание.

Бале и Пелтон [6] показали преимущества использования полинома Лежандра для расчета термодинамических данных по этой формуле. Степенные ряды можно заменить разложением по формуле

$$\begin{aligned} \Delta G_f^E/N_A N_B = & a_0 + a_1(2N_B - 1) + a_2(6N_B^2 - 6N_B + 1) + \\ & + a_3(20N_B^3 - 30N_B^2 - 12N_B - 1) + \dots \end{aligned} \quad (66)$$

Величины в скобках являются первыми четырьмя членами полиномов Лежандра, а продолжить ряды можно согласно рекуррентной формуле для многочлена с  $n$  членами:

$$P_n = [(2n - 1)(2N_B - 1)/n] P_{n-1} - [(n - 1)/n] P_{n-2}. \quad (67)$$

Выяснилось, что в ряде случаев уточнение экспериментальных данных только добавляет число членов в полиноме без изменения коэффициентов в предыдущих членах. Поэтому введение четвертого члена в разложение для лучшего описания данных приемлемо, но при этом коэффициенты  $a_1$ ,  $a_2$  и  $a_3$  не изменятся.

Для сложной системы, диаграмма состояния которой включает гетерогенные и гомогенные области (например, для латуней, бронз и многих сульфидных систем), кривая давления пара имеет форму, показанную на рис. 12, б. Давление или активность пара в данном случае изменяются непрерывно, но необязательно линейно в гомогенной области. В гетерогенной области давление компонента А определяется величиной, соответствующей (на диаграмме) границе фазы, более богатой этим компонентом.

Примеры последних двух типов кривых давления пара приведены на рис. 14 и 15. Кривая на рис. 14 характеризует давление пара ртути в цериевых амальгамах [7]. В рассматриваемой области имеется одно соединение  $CeHg_4$ . Повышение давления происходит не по ступенчатому прямолинейным отрезкам, поэтому «углы» на кривой оказываются округленными. Последнее может объясняться небольшими изменениями концентрации в области существования фазы  $CeHg_4$ , а также, что более вероятно, несовершенством тех экспериментальных методов, которые использовались при определении давления. Испарение ртути в относительно большом объеме приводило к обеднению ею конденсированной фазы, стехиометрический состав которой должен быть постоянным. На рис. 15 представлены кривые парциальной молярной энергии Гиббса растворения кислорода в железе.

Хорошо изучены термодинамические свойства системы Cu—Zn [18]. Парциальная энергия Гиббса жидкого цинка в сплаве при 500 °С представлена на рис. 16. Как было показано ранее, энергии Гиббса в растворе постоянны и опи-

связываются горизонтальными участками в гетерогенных пределах, отсеченными вертикальными линиями, тогда как  $\Delta\bar{G}_{Zn}$  возрастает с увеличением содержания цинка в гомогенной области.

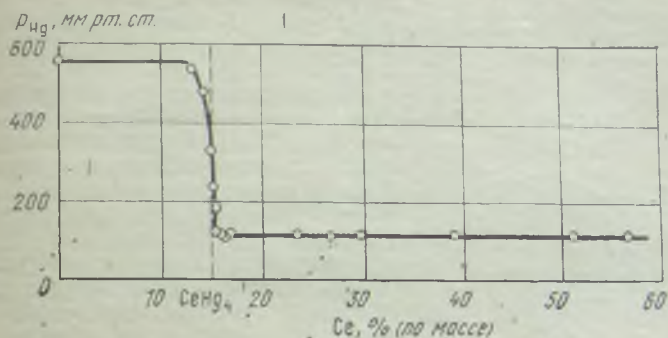


Рис. 14. Давление паров ртути в цериевых амальгамах при 340 °С

Изменение парциальных теплот растворения жидкого цинка в различных фазах и смесях фаз показано на рис. 17. В гетерогенных областях парциальные теплоты также представлены горизонтальными, но непрерывными линиями с от-

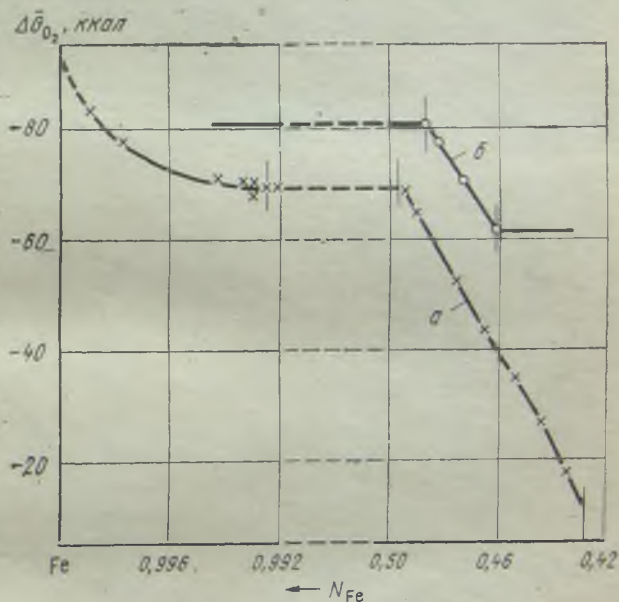


Рис. 15. Парциальная молярная энергия Гиббса растворения кислорода в железе: а — расплавленном (1600 °С); б — твердом (1200 °С)

дельными отрезками кривой для гомогенных фаз, как это было показано на рис. 16.

Интегральные энергии Гиббса были рассчитаны по ранее описанному методу, а результаты расчета показаны сплошной линией на рис. 18. В гетерогенных областях кривая имеет прямые участки. Так как направление кривой  $dG/dN$  не изменяется, кривая интегральной энергии Гиббса не должна иметь никаких понижений, иначе фаза будет неустойчивой в этой области.

Данное условие не относится к кривой зависимости энтальпии от концентрации, поскольку понижение кривой может быть компенсировано соответствующим повышением кривой зависимости энтропии от концентрации.

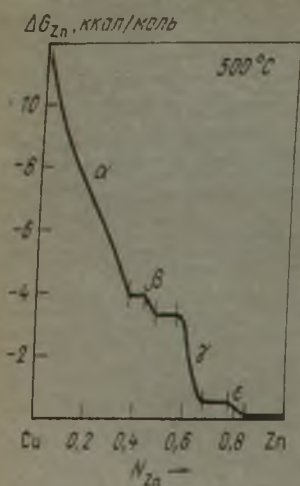


Рис. 16. Парциальные молярные энергии Гиббса цинка в твердой системе Cu — Zn при 500 °C

Более детальное изучение термодинамических свойств всех фаз в системе Cu—Zn было проведено Ламсденом [8], который использовал все методы измерения э. д. с., давления и калориметрирование для определения границ фаз.

На рис. 18 показана кривая зависимости энтальпии от концентрации, проинтегрированная для температуры около 462 °C, при которой происходит превращение о. ц. к. β-фазы из упорядоченного в неупорядоченное состояние. Поскольку теплота этого превращения известна, теплота образования упорядоченной β'-фазы также нанесена на график. Греческими буквами на диаграмме состояния обозначены фазы, к которым относятся отдельные участки термохимической кривой.

Большой практический интерес представляет также рассмотрение системы окислов титана, состоящей из нескольких фаз, причем некоторые из них с широким диапазоном гомогенности. Парциальная молярная энергия Гиббса ассимиляции кислорода была получена для трех составов α- и β-фаз, находящихся в равновесии со смесями Ca/CaO, Mg/MgO и Ba/BaO при 1000 °C. Эти результаты вместе с термодинамическими величинами соединений (Приложение 1) были использованы

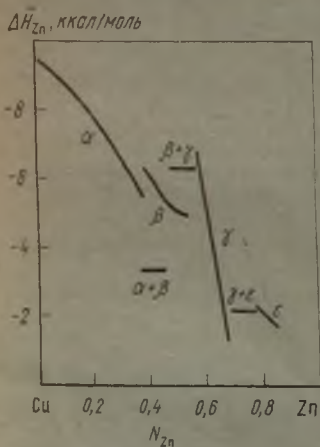


Рис. 17. Парциальные молярные теплоты растворения жидкого цинка в сплавах медь — цинк

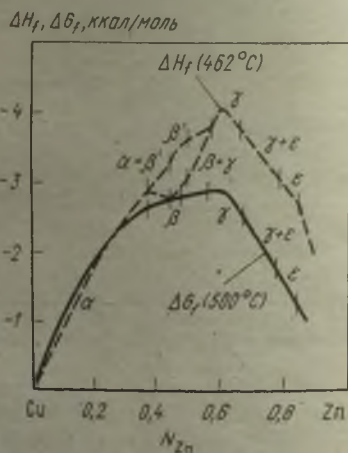


Рис. 18. Интегральные теплоты и энергии Гиббса образования твердых сплавов в системе Cu — Zn (основные состояния — твердая медь и жидкий цинк)

для построения кривой  $\Delta \bar{G}_{O_2}$ , показанной на рис. 19. Ветвь кривой в пределах концентрации Ti—TiO<sub>2</sub> получена следующим образом. Экспериментальные точки (обозначенные кружочками) в пределах твердых растворов соответствуют энергиям Гиббса диссоциации трех оксидов щелочноземельных металлов (см. Приложение 5). На основании значений теплот образования, энтропии



пий и теплоемкостей получена величина интегральной энергии Гиббса реакции  $2 \langle \text{TiO} \rangle = 2 \langle \text{Ti} \rangle + (\text{O}_2)$  при  $1000^\circ\text{C}$ , равная 190 ккал. Соотношение между парциальной и интегральной энергией Гиббса описывается уравнением (60), т. е.

$$\Delta\bar{G} = \frac{1}{2} N_{\text{Ti}} \int_0^x \Delta\bar{G}_{\text{O}_2} dx.$$

Площадь, ограниченная кривой на рис. 19 при условии нанесения на ось абсцисс отношения атомных долей  $x = N_{\text{O}_2}/N_{\text{Ti}}$ , вместо процентного содержания кислорода равна величине интегральной энергии Гиббса, зависимость которой представлена пунктирными линиями. Экспериментальная часть кривой экстраполирована до границы раздела фаз  $\alpha$  с  $(\alpha + \text{TiO})$ , затем определен горизонтальный

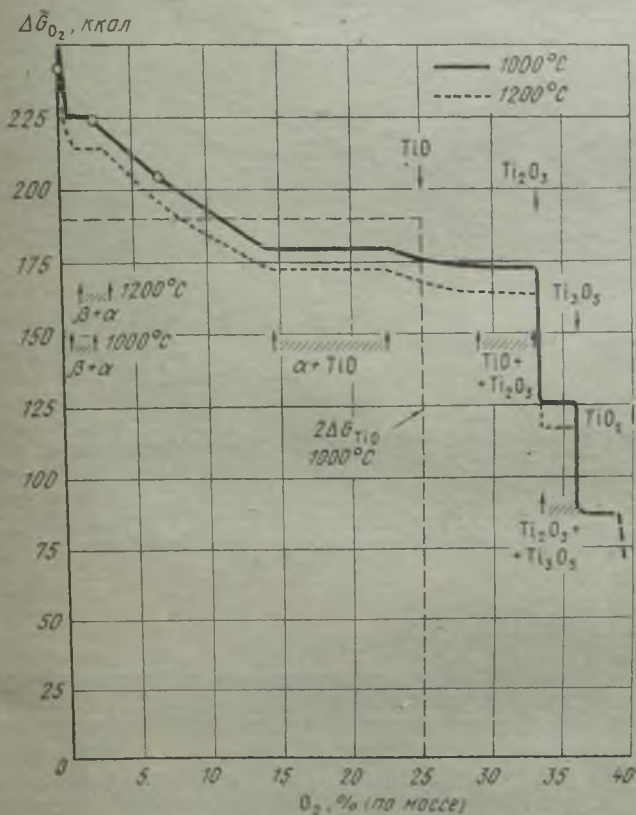


Рис. 19. Парциальные энергии Гиббса диссоциации моля кислорода в системе  $\text{Ti}-\text{O}$

участок в области  $(\alpha + \text{TiO})$ . Чтобы выполнить условие равенства площадей под сплошной и пунктирной линиями, можно допустить лишь небольшое снижение величины  $\Delta\bar{G}_{\text{O}_2}$  в пределах области гомогенности. Надо отметить, что  $\Delta\bar{G}_{\text{O}_2}$  — парциальная энергия Гиббса диссоциации  $\text{TiO}$  при  $1000^\circ\text{C}$  — равна 176 ккал по сравнению с интегральной энергией Гиббса диссоциации, равной 190 ккал. Поэтому давление диссоциации, рассчитанное по этой величине, фактически соответствует только одному составу в диапазоне  $\text{TiO}-\text{Ti}$ . Действительные

давления диссоциации могут быть получены из данных кривой парциальной энергии Гиббса.

График показывает, что использование восстановителя, который обладает средством к кислороду большим, чем  $TiO_2$ ,  $Ti_2O_3$ ,  $Ti_2O_5$  и даже  $TiO$ , может быть неэффективным при получении чистого титана из-за способности кислорода растворяться в фазах металлического титана. По этой причине упрощенные термодимические расчеты, которые не учитывают фазы раствора, искажают результаты. Поэтому в действительности восстановление будет менее полным, чем определено расчетом. Магний или литий способны восстановить окись титана до металлического титана, содержащего 2% (по массе) кислорода, но не способны превзойти средство кислорода к чистому титану, соответствующее быстрому увеличению  $\Delta\bar{G}_{O_2}$  в фазе раствора, близкой к чистому титану. Только кальций

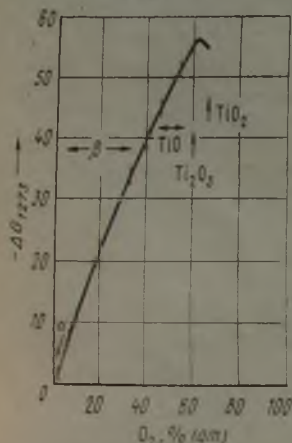


Рис. 20. Интегральные энергии Гиббса образования соединений в системе Ti—O

восстановления кислорода является значительно меньшей в железе, чем в упомянутых металлах. Сравнительно легче измерить давление растворенного кислорода при реакции



Дэстур и Чилман [9] определили константу равновесия этой системы для различных концентраций кислорода в железе при 1600 °С. Вычитая энергию Гиббса образования водяного пара из парциальных молярных энергий Гиббса, рассчитанных по равновесным значениям  $p_{H_2O}/p_{H_2}$ , находим парциальные молярные энергии Гиббса растворения кислорода в железе при различных концентрациях (см. рис. 15). В разрыве на диаграмме, наблюдающемся между  $\{Fe\} + \{FeO\}$  и  $\{FeO\} + \{FeO\}$ , значение  $\Delta\bar{G}$  или давление кислорода остаются постоянными пока содержание FeO не возрастет<sup>1</sup>.

Активность кислорода, растворенного в железе, равна отношению давления кислорода над данным раствором к давлению кислорода насыщенного раствора при той же температуре (т. е. давлению кислорода над FeO).

Принимая концентрацию насыщения  $F_{FeO} = 0,775 \cdot 10^{-3}$ , равной единице, и соответственно оценивая другие концентрации, находим коэффициенты актив-

может быть эффективным восстановителем, поскольку соответствующая равновесная концентрация кислорода в титане составляет 0,07% (по массе) при 1000 °С.

Подобные проблемы возникают в других системах, особенно в таких, где кислород или сера реагируют с титаном, цирконием, ванадием и ниобием. Каждая из этих систем содержит несколько соединений, а кроме того, кислород и сера имеют ярко выраженную склонность к растворению в решетке металла. Полное восстановление такой металлической фазы необходимо для получения чистого металла. Однако эта операция обычно связана с очень большими трудностями.

На рис. 20 показана кривая интегральной энергии Гиббса образования моля соединения в системе Ti—O, вычисленная на основании кривой парциальной молярной энергии Гиббса.

Больше сведений имеется о фазе металлического раствора в системе Fe—O, поскольку парциальная молярная энергия Гиббса рас-

<sup>1</sup> Значения парциальных молярных энергий Гиббса для FeO — Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> взяты из работы [10].

ности кислорода в железе из соотношения  $f_{\text{FeO}} = h_{\text{FeO}}/c_{\text{FeO}}$ :

$(N_{\text{FeO}} \approx N_{\text{O}_2}) \cdot 10^3$	1,05	2,10	2,20	2,35	5,66	6,44	6,65
$p_{\text{H}_2\text{O}}/p_{\text{H}_2}$	0,127	0,260	0,262	0,263	0,671	0,754	0,755
$-0,5 \lg p_{\text{O}_2}$	4,896	4,585	4,582	4,580	4,174	4,123	4,122
$f_{\text{FeO}}$	0,135	0,260	0,262	0,263	0,710	0,800	0,800
$h_{\text{FeO}}$	0,990	1,015	0,975	0,918	0,968	0,962	0,932
$(N_{\text{FeO}} \approx N_{\text{O}_2}) \cdot 10^3$	6,86	6,86	7,00	7,31	7,38	7,75	
$p_{\text{H}_2\text{O}}/p_{\text{H}_2}$	0,980	0,715	0,983	0,830	1,021	0,848	
$-0,5 \lg p_{\text{O}_2}$	4,010	4,146	4,008	4,082	3,991	4,072	
$f_{\text{FeO}}$	1,035	0,756	1,041	0,878	1,081	0,898	
$h_{\text{FeO}}$	1,168	0,854	1,128	0,928	1,130	0,897	

### Разбавленные растворы

**Закон Рауля.** Найдено, что многие системы при высоких концентрациях растворителя подчиняются закону Рауля  $N_A = a_A$  ( $\gamma_A = 1$ ) (см. рис. 10). Это наглядно иллюстрируется на рис. 21. Если А — растворитель, а В — растворенное вещество, то каждая частичка В в разбавленном растворе будет полностью окружена частичками А. Силы притяжения  $A \leftrightarrow B$  и  $B \leftrightarrow B$ , будучи таким образом как бы уравновешенными, не влияют на выход частичек А из раствора или на переход их в раствор.

Область концентраций, для которых применим закон Рауля, значительно изменяется при переходе от одной системы к другой, однако верхний предел этой области редко превышает значение  $N_A = 0,85$ , что соответствует максимальному содержанию растворенного вещества, равному 15 % (мол.).

Закон Рауля имеет, по крайней мере, одно применение, представляющее интерес для металлурга. При добавлении вещества В к растворителю А происходит понижение температуры затвердевания вещества А на величину, определяемую уравнением Клаузиуса—Клапейрона. Это уравнение, выраженное в активностях, имеет следующий вид:

$$L = RT^2 d \ln a_A / dT.$$

Если применить это уравнение к линии ликвидуса, разделяющей на диаграмме состояния чистое твердое вещество А и жидкий раствор вещества В в А, то в результате интегрирования получим:

$$L_{\text{пл}} (T_0 - T) / (RT_0 T) = -\ln N_A, \quad (68)$$

где  $L_{\text{пл}}$  — теплота перехода твердого вещества (А) в жидкое состояние, т. е. теплота плавления;  $T_0$  — температура плавления чистого вещества А;  $T$  — температура ликвидуса, отвечающая составу  $N_A$ .

Ограничительное условие, заключающееся в том, что в растворителе А не должен образовываться твердый раствор вещества В, распространяется на простые эвтектические системы. Широко применяется соотношение, позволяющее определить молекулярный вес, или степень диссоциации растворенного вещества, при условии, что теплота плавления растворителя известна. Наиболее распространенными растворителями являются бензол и вода. Металлурги наиболее часто используют это соотношение для определения теплоты плавления по понижению температуры затвердевания при известной молярной концентрации растворителя. Необходимые данные берутся непосредственно из диаграмм состояния.

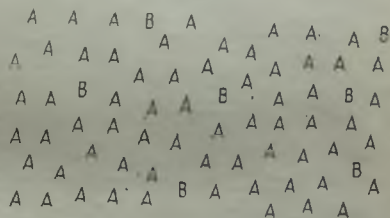


Рис. 21. Разбавленный раствор компонента В в А

Келли [11] вычислил этим методом теплоты плавления большого числа веществ, однако необходимо провести еще многие расчеты, пользуясь имеющимися данными.

В случае растворения заметного количества одного твердого компонента в другом уравнение (68) преобразуется к виду

$$L_{\text{пл}}(T_0 - T)(RT_0T) = -\ln(N_A N'_A), \quad (69)$$

где  $N'_A$  — содержание вещества А в В (твердый раствор) при температуре  $T$ , а  $N_A$  — состав, определяемый линией ликвидуса при той же температуре.

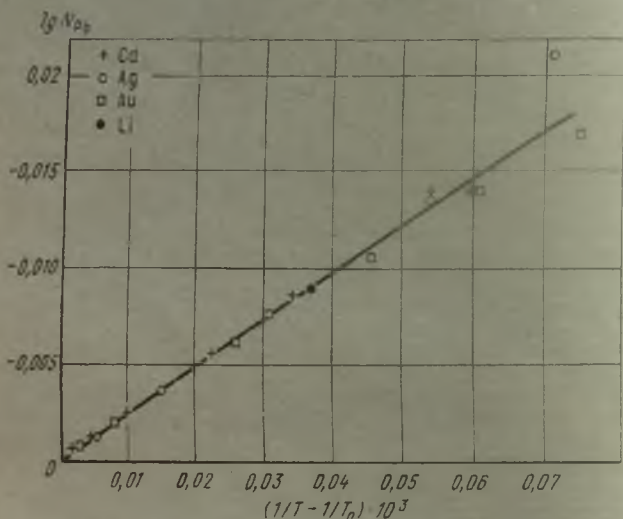


Рис. 22. Определение энтальпии плавления свинца из данных о понижении точки замерзания

На рис. 22 представлена кривая зависимости  $N_{Pb}$  от  $T_L^{-1}$  сплавов свинца с различными металлами. Теплота плавления, полученная на основании этой кривой, равна

$$L_{\text{пл}}(\text{Pb}) = 1130 \pm 60 \text{ кал},$$

что хорошо согласуется с величиной, найденной калориметрически:  $L_{\text{пл}} = 1140 \pm 30$  кал.

Закон Генри. Вещества в разбавленных растворах обычно подчиняются более общему закону Генри, согласно которому растворимость газа в жидкости пропорциональна его давлению при условии, что молекулярное состояние вещества в растворе такое же, как и в газовой фазе:

$$a_A = (\text{const}) N_A.$$

Закон Генри строго соблюдается только в случае разбавленных растворов и широко применяется к веществам в разбавленных растворах, рассматриваемых изолированно от системы в целом, т. е. главным образом к веществам с ограниченными пределами растворимости. Первое слагаемое в правой части уравнения (48) фактически представляет собой избыточную энергию Гиббса раствора

$$\Delta \bar{G}_i^E = RT \ln \bar{v}_i. \quad (70)$$

Для более точных вычислений избыточной энергии Гиббса следует пользоваться выражением ее через энтальпию и энтропию:

$$\Delta \bar{G}_i^E = \Delta \bar{H}_i^E + RT \ln N_i - \Delta \bar{S}_i^E T. \quad (71)$$

Т а б л и ц а 3. Константы Генри для некоторых растворов двухатомных газов в металлах

Металл	$\Delta \bar{H}_{X_2}$ , кал/мол	$\Delta \bar{S}_{X_2}^E$ , э. е./моль	Металл	$\Delta \bar{H}_{X_2}$ , кал/мол	$\Delta \bar{S}_{X_2}$ , э. е./моль
<i>Кислород в твердых металлах</i>			<i>Азот в твердых металлах</i>		
Ti $\beta$	-260 000	-43,8	V	+8 500	-3,95
Zr $\beta$	-290 000	-72,0	Ta	-87 800	-28,80
V	-201 900	-48,2	Cr	+16 600	-2,20
Ta	-178 200	-42,2	Mo	+39 800	-12,60
Cr	-106 300	-31,5	Fe $\alpha, \delta$	+14 200	-22,54
Co	-93 300	-46,3	Fe $\nu$	-1 360	-28,35
<i>Кислород в жидких металлах</i>			<i>Азот в жидких металлах</i>		
Cu	-41 000	-21,8	Fe	-2 800	-24,0
Ag	-6 760	-20,8	Co	+20 000	-23,20
Ga	-105 360	-31,4	<i>Водород в твердых металлах</i>		
Ge	-78 000	-25,3	V	-13 110	-27,94
Sn	-87 700	-30,6	Ta	-13 310	-24,60
Pb	-56 600	-24,4	Cr	+23 400	-17,40
Fe	-55 800	-12,2	Fe $\alpha, \delta$	+13 000	-28,85
Co	-47 000	-18,1	Fe $\nu$	+10 800	-24,00
Ni	-36 100	-14,7	Co	+15 600	-21,92
<i>Сера в жидких металлах</i>			Cu	+24 100	-19,80
Cu	-58 400	-13,3	Al	+19 815	-33,95
Ag	-32 800	-17,3	<i>Водород в жидких металлах</i>		
Sn	-49 900	-28,6	Fe	+15 000	-17,75
Pb	-46 300	-27,5	Co	+28 400	-20,50
Fe	-60 000	-14,7	Cu	+23 590	-14,91
			Al	+25 285	-17,00

Если растворенное вещество является двухатомным газом  $i_2$ , то часто оказывается, что растворимость прямо пропорциональна не давлению газа, а корню квадратному из него вследствие диссоциации газообразного вещества на два атома в растворе. Эта закономерность известна как закон Сиверта, который является частным случаем закона Генри и может быть выражен в следующей форме:

$$\Delta \bar{G}_{i_2} = \Delta \bar{H}_{i_2} + 2RT \ln N_{i_2} - \Delta \bar{S}_{i_2}^E T. \quad (72)$$

В таких формах законы Генри (71) и Сиверта (72) применяют для практических расчетов разбавленных растворов. Постоянные члены энтальпии и энтропии в уравнении (72) для раствора двухатомных газов ( $H_2$ ,  $S_2$ ,  $O_2$ ,  $N_2$ ) в некоторых металлах [12], так же, как и верхние пределы концентрации, приведены в табл. 3.

Некоторые авторы [13] предпочитают относить активности не к молярным долям, а к концентрации в атомных (или по массе) процентах и принимают  $a = 1$  при концентрации кислорода 1% (ат. или по массе). Этого делать не рекомендуется.

#### Атомистика и термодинамика раствора

Одной из задач статистической термодинамики является создание математического моста между атомными моделями и их макроскопическими термодинамическими свойствами. Наиболее упрощенная модель раствора двух веществ с хао-

тическим распределением атомов создает удобную основу для суждения о парциальных молярных свойствах, например бинарных сплавов.

Рассмотрим смешение  $n_A$  и  $n_B$  атомов типов А и В в пространственной кристаллической решетке, свойственной чистым веществам А и В, образующим непрерывный ряд твердых растворов. Будем считать, что  $n_A + n_B = N = 6,06 \cdot 10^{23}$  атомов, поэтому рассмотрим грамм-атом (моль) материала. Вначале примем, что решетка полностью не заполнена атомами, расположенными отдельно, и произвольно выберем один атом, чтобы поместить его на первое вакантное место в решетке. Мы можем выбрать положение этого атома  $N$  способами из общего числа атомов. Затем поместим в кристаллическую решетку второй атом на соседнее место с первым. Выбор места для второго атома может быть произведен  $(N-1)$  способами, поскольку один атом уже занимает узел решетки. Третий атом может быть расположен  $(N-2)$  способами и так до тех пор, пока последний атом будет иметь только одно место в решетке.

Ясно, что общее число способов выбора места атомов от начального состояния до заполнения решетки составляет  $N(N-1)(N-2) \dots 1 = N!$ . Каждый выбор будет помещать атом на данное место решетки, поэтому  $n_A$  мест будут занимать атомы А, а  $n_B$  мест будут заняты атомами В. Такой порядок мест, заполненных атомами, будем называть конфигурацией. Но теперь, если мы выбрали два места, занятых атомами А, мы не будем говорить о различии между атомом  $A_1$  на месте 1 и атомом  $A_2$  на месте 2 и об обратной конфигурации с атомом  $A_2$  на месте 1 и атомом  $A_1$  на месте 2. Такие две конфигурации будут неразличимы. Мы можем получить различимую конфигурацию, если в решетке расположены атомы различных типов, хотя бы по одному атому типов А и В. Таким образом, число способов, образующих различные конфигурации, будет выражено величиной, называемой термодинамической вероятностью,  $W = N!/(n_A!n_B!)$ . Ее можно вывести из уравнения Больцмана, предполагающего, что изменение энтропии при смешении двух образцов этим методом связано с термодинамической вероятностью следующим выражением:

$$\Delta S = k \ln W,$$

где  $k$  — постоянная Больцмана,  $k = R/N$ . Следовательно:

$$\Delta S = k \ln [N!/(n_A!n_B!).]$$

Согласно теореме Стирлинга для больших величин  $x$

$$\ln x! = x(\ln x - 1).$$

С учетом этой теоремы, используя, что  $n_A/N = N_A$  (молярная доля А) и  $n_B/N = N_B$ , находим:

$$\Delta S = -R \{N_A \ln N_A + N_B \ln N_B\}.$$

Конфигурационная энтропия смешения компонентов полностью неупорядоченного бинарного сплава имеет приведенное выше значение. Из основных соотношений между интегральной и парциальной энтропиями видно, что

$$T \Delta \bar{S}_i = RT \ln N_i = RT \ln a_i, \text{ если } \gamma_i = 1.$$

Другими словами, бинарный сплав, в котором энергия Гиббса возникает просто от произвольного размещения атомов компонентов в определенной кристаллической решетке, будет подчиняться закону Рауля.

Теперь рассмотрим энергию смешения бинарного сплава. Чтобы упростить этот расчет, примем, что каждый атом взаимодействует только с ближайшими соседними атомами, энергия взаимодействия двух атомов зависит только от химической природы атомов и изменяется только в присутствии других атомов. Затем можем определить три энергии взаимодействия:  $E_{AA}$ ,  $E_{BB}$  и  $E_{AB}$  между двумя атомами соответствующих типов. Назовем число  $Z$  ближайших соседних атомов каждого типа координационным.

Статистическая вероятность того, что в рассмотренном выше бинарном сплаве атом А занимает любое выбранное место, равна  $N_A$ . Вероятность того, что это место будет занято атомом В, выражается величиной  $N_B$ . Вероятность того, что

любое выбранное соседнее место занято атомом А или В, определяется таким же способом в произвольной смеси. Таким образом, вероятность того, что два места заняты атомами А или В, равна соответственно  $N_A^2$  или  $N_B^2$ , а того, что два места заняты АВ-парой, —  $2N_A N_B$ . Вероятность таких пар в смеси в целом составит  $0,5NZ$ , следовательно, полная энергия взаимодействия окажется равной

$$0,5NZ (N_A^2 E_{AA} + N_B^2 E_{BB} + 2N_A N_B E_{AB}).$$

Чтобы получить энергию образования сплава из  $N_A$  и  $N_B$  молей типа А и  $N_B$  молей типа В, из этого количества надо вычесть величину  $0,5NZ (N_A E_{AA} + N_B E_{BB})$ , следовательно:

$$\Delta E_{\text{смеш}} \cong \Delta H_{\text{смеш}} = 0,5NZ (N_A^2 - N_A) E_{AA} + (N_B^2 - N_B) E_{BB} + 2N_A N_B E_{AB} = NZ N_A N_B [E_{AB} - 0,5 (E_{AA} + E_{BB})]. \quad (72a)$$

Необходимо отметить, что энергии взаимодействия выражаются отрицательными величинами, и потому, если  $E_{AB} > 0,5 (E_{AA} + E_{BB})$ , то  $\Delta H_{\text{смеш}} < 0$ , если  $E_{AB} = 0,5 (E_{AA} + E_{BB})$ , то  $\Delta H_{\text{смеш}} = 0$  (закон Рауля), а если  $E_{AB} < 0,5 (E_{AA} + E_{BB})$ , то  $\Delta H_{\text{смеш}} > 0$ .

Таким образом, рассматривая пространственное расположение атомов в бинарном сплаве, мы можем принять три идеальных закона смещения:

- 1)  $\Delta \bar{S}_i = -R \ln N_i$  при  $\Delta H = 0$  — закон Рауля;
- 2)  $\Delta \bar{S}_i = -R \ln N_i$  при  $\Delta H = \alpha N_A N_B$  — для истинно регулярного раствора;
- 3)  $\Delta \bar{H}_i \rightarrow \alpha$  при  $N \rightarrow 0$  — закон Генри.

Помимо влияния пространственного расположения, возможны термические влияния, вызванные отклонениями от правила Неймана—Коппа в сплаве АВ:

$$\Delta c_{p_{AB}} = N_A c_{p_A} + N_B c_{p_B}. \quad (73)$$

Несколько позже рассмотрим с учетом этой зависимости причины отклонения реальных систем от приведенных выше идеальных законов. Рауль, Генри

### Регулярные растворы

Еще 30 лет назад считали, что все металлические растворы являются почти регулярными. Один из авторов данной книги в своей работе, написанной им в соавторстве с доктором Вейбке, преобразовал измеренные энергии Гиббса металлических растворов в теплоты растворения, используя уравнение

$$\Delta \bar{H}_A = \Delta \bar{G}_A^E = 4,574T \lg (a_A/N_A) = 4,574T \lg \gamma_A, \quad (74)$$

и представил все термодимические данные только в форме кривых изменения энтальпии.

В следующем разделе будет показано, что основные допущения не подтверждаются экспериментальными данными. Однако имеется несколько аспектов полезности понятия регулярного раствора.

*Расчет активностей по диаграммам состояния.* Рассмотрим работу [14], чтобы продемонстрировать расчет активностей компонентов жидких растворов на основе значений, определенных по линиям ликвидуса и солидуса на диаграмме состояния. В рассмотренных ниже уравнениях  $L_{пл}$  обозначает теплоту плавления чистого растворителя А при температуре его плавления  $T_0$ . Активности и мольные доли А, соответствующие составам ликвидуса и солидуса при более низкой температуре  $T_c$ , обозначаются соответственно буквами  $a, a'$ ;  $N, N'$  (рис. 23). Величина  $T$  представляет собой температуру, для которой рассчитываются активности. Индекс А опущен ввиду того, что все величины относятся к растворителю.

В системах, в которых отсутствуют твердые растворы, т. е. кривая солидуса совпадает с таковой для чистого растворителя, активности в случае жидкой смеси можно вычислить следующим образом. В уравнении Гильдебранда (74) можно принять, что величина  $RT \lg (a/N)$  не зависит от температуры. Отсюда

$$\lg a_T = (T_c/T) \lg a_{T_c} + (1 - T_c/T) \lg N.$$

Комбинируя это выражение с уравнением (72), получаем:

$$\lg a_T = -(T_0 - T_c) L_{пл} (4,574TT_0) + (1 - T_c/T) \lg N$$

или, если имеется область твердых растворов, для которой выполняется закон Рауля, т. е. раствор является идеальным ( $a' = N'$ ), получаем следующие уравнения:

$$\lg a_T = -(T_0 - T_c) L_{пл} (4,574TT_0) + (T_c/T) \lg N' + (1 - T_c/T) \lg N, \quad (75)$$

$$\lg a_T' = (1 - T_c/T) [\lg N - L_{пл} (4,574T_0)] + (T_c/T) \lg N'. \quad (76)$$

Этими или подобными им уравнениями часто пользуются для определения активностей и теплот растворения (рис. 24). Обычно принимают во внимание [13] изменения молярных теплот растворения, а результаты часто представляют в форме интегральных теплот растворения [15].

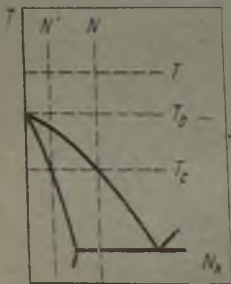


Рис. 23. Определение активностей из диаграмм состояния

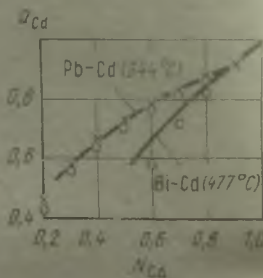


Рис. 24. Активность кадмия в сплавах с висмутом и свинцом (кривые вычислены на основании диаграмм состояния)

Однако имеются известные возражения против такого метода расчета ввиду низкой точности получаемых данных. Дело в том, что при расчете приходится пользоваться экспоненциальным соотношением, которое требует точного знания теплоты плавления растворителя. Линии ликвидуса и солидуса должны быть определены с точностью  $\pm 0,2^\circ\text{C}$ , чтобы гарантировать удовлетворительную точность получаемых термохимических величин; однако термические измерения редко проводят с такой точностью. Отклонения от регулярности растворов также значительно изменяют уравнения; этот вопрос будет обсужден более детально в следующем разделе. Пренебрежение изменением теплоемкостей при плавлении приводит к дальнейшим погрешностям, но, вероятно, в меньшей степени. Все эти погрешности в сумме могут привести к значительным ошибкам, и пока нет достаточных оснований утверждать, что значения активности, рассчитанные на основании диаграмм состояния, надежны. При сопоставлении данных расхождения между значениями, вычисленными этим способом и полученными при помощи других экспериментальных методов [15], оказываются довольно большими, однако некоторые авторы продолжают настаивать на том, что значения, полученные из диаграмм состояния, являются более надежными.

В настоящее время изложенный метод можно рассматривать в качестве приближенного метода расчета. Расчет кривых активности по диаграммам состояния силикатов был сделан Реем в работе [16]. Эти результаты, вероятно, имеют небольшую точность, но они дают хорошее представление о форме кривых активностей.

**Спinoдальное расслоение.** В строго регулярном растворе, характеризующемся положительной интегральной теплотой смешения, может существовать критическая температура, выше которой компоненты полностью смешиваются, а ниже которой система состоит из физической смеси двух растворов — одного, обогащенного компонентом А, и другого, обогащенного компонентом В. Предельные



составы этих растворов можно рассчитать с помощью уравнений, приведенных выше. Рассмотрим кривую изменения энергии Гиббса смешения при температуре ниже критического значения  $T_c$ , показанную на рис. 25.

Общая касательная к интегральным кривым для состава двух предельных растворов проходит через точки  $O$  и  $Q$ , где  $\partial \Delta G^M / \partial N_A = 0$ . Точки  $O'$  и  $Q'$ , для которых  $\partial^2 \Delta G^M / \partial N_A^2 = 0$ , называются спинодальными точками системы, так как при этих составах существуют две новые фазы, впервые появляющиеся при охлаждении сплавов  $A-B$  от наиболее высокой температуры и не достигающие равновесных составов  $O$  и  $Q$ . Соответствующие точки  $O$  и  $Q$  кривой как функции температуры системы характеризуют равновесные составы на диаграмме состояния.

Из уравнения энергии Гиббса смешения для бинарного строго регулярного раствора границы фаз определяются уравнениями:

$$\partial \Delta G / \partial N_A = \alpha (1 - 2N_A) + RT \ln [N_A / (1 - N_A)] = 0, \quad (77)$$

$$RT / \alpha = (N_B - N_A) \ln (N_A / N_B). \quad (78)$$

Критическая температура, при которой начинается несмешиваемость, соответствует эквимолярному составу и определяется уравнением

$$RT_c = 2 \Delta H_{0,5}.$$

Таким образом, при спинодальных составах справедливо уравнение

$$\partial^2 \Delta G / \partial N_A^2 = -2\alpha + RT (N_A N_B) = 0.$$

Отсюда уравнение  $N_A N_B = RT / (2\alpha)$  соблюдается по всем спинодальным линиям.

**Разупорядочение.** Некоторые бинарные сплавы, имеющие отрицательную теплоту смешения, проявляют разупорядочение. Это явление наблюдается для данного состава, если система претерпевает изменение в расположении атомов с увеличением температуры. При наиболее низких температурах все атомы каждого компонента занимают вполне определенные подрешетки, а выше критической температуры атомы произвольно располагаются в одной обычной решетке. Если произвольная смесь является также строго регулярным раствором, алгебраическое преобразование может быть выполнено следующим образом.

В моле сплава эквиатомного состава будет содержаться 0,5 моля вещества  $A$  в одной подрешетке и 0,5 моля вещества  $B$  в другой упорядоченной системе при низкой температуре. При высокой температуре разупорядоченной системе каждая подрешетка содержит 0,25 моля каждого вещества. В низкотемпературной системе каждый атом  $A$  непосредственно окружен атомами  $B$  и наоборот. При высоких температурах координация каждого атома составляет  $Z/2$  атомов  $A$  и  $Z/2$  атомов  $B$ . Если величиной  $s$  выразить долю подрешетки атома  $A$ , который окружен атомами  $B$ , тогда в произвольно смешанном сплаве  $s = 0,5$ . При некотором промежуточном состоянии ( $0 < s < 0,5$ ) энтропия моля сплава составляет:

$$\Delta S = -R \{ (1 - s) \ln (1 - s) + s \ln s \},$$

а энергия решетки

$$E = 0,5NZ [s(1 - s) E_{AA} + s(1 - s) E_{BB} + (1 - s)(1 - s) E_{AB}].$$

Устойчивое расположение при заданной температуре может быть получено дифференцированием энергии Гиббса по  $s$ :

$$\partial G / \partial s = 1/4NZ (1 - 2s) \{ (E_{AA} + E_{BB}) / 2 - E_{AB} \} + RT \ln \left[ \frac{s}{(1 - s)} \right] = 0. \quad (79)$$

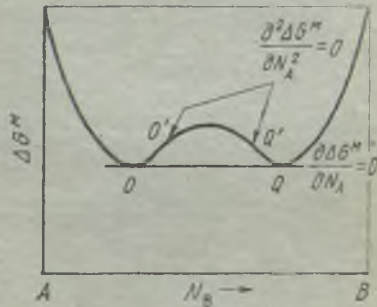


Рис. 25. Кривая изменения интегральной энергии Гиббса смешения бинарного сплава  $A-B$  при  $T < T_c$ .

Так как  $T \rightarrow T_c$ , критической температуре, выше которой сплав разупорядочен,  $s \rightarrow 0,5$ , и уравнение

$$(1 - 2s) T_c / T = \ln(1/s - 2) \quad (80)$$

справедливо для значений  $s$  при любой промежуточной температуре.

### Нерегулярные растворы

Экспериментальные данные показывают, что регулярные растворы редки. Чтобы описать отклонения от регулярности, вводят избыточные энергии Гиббса и энтропии. Сочетанием парциальных избыточных функций с функциями Леви можно получить интегральные избыточные функции приращения:

$$\Delta S^E = \Delta S^{xptl} + R(N_A \ln N_A + N_B \ln N_B + \dots), \quad (81)$$

$$\Delta G^E = \Delta G^{xptl} - RT(N_A \ln N_A + N_B \ln N_B + \dots). \quad (82)$$

Для регулярного раствора  $\Delta S^E = 0$  во всем интервале растворимости. На рис. 26 представлены зависимости максимальных и минимальных энтальпий смешения для произвольно выбранных систем, характеризующихся полной

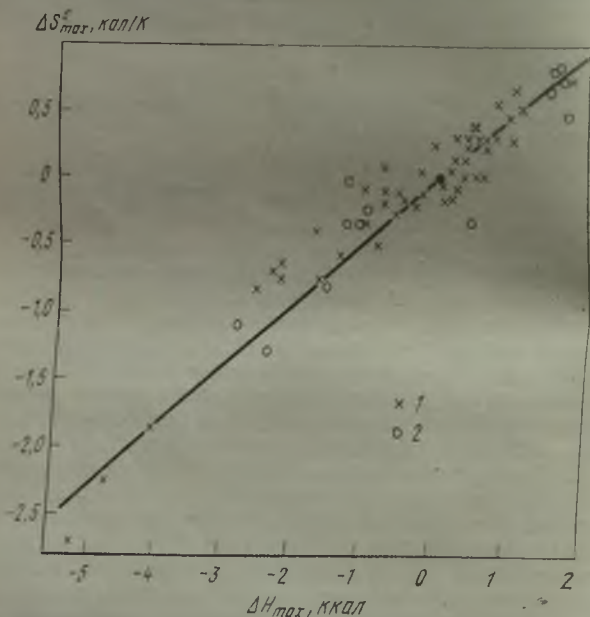


Рис. 26. Линейная зависимость между максимальными или минимальными приращениями энтропии и энтальпий смешения для ряда жидких (1) и твердых (2) растворов

растворимостью и имеющих различные типы связей. Можно увидеть, что условие регулярности,  $\Delta S^E = 0$ , соблюдается редко, только для идеальных растворов, для которых  $\Delta H = 0$ . В действительности, по-видимому, прямое соотношение между  $\Delta H$  и  $\Delta S^E$ , представленное кривой, является эмпирическим. Кроме того, можно указать на то, что кривые зависимости энтальпии и энтропии от концентрации обычно не имеют максимума при эквимолярных составах, как требует этого модель регулярного раствора, но он сдвигается в сторону больших или меньших концентраций и для энтальпии, и для энтропии, очевидно, в одном направлении. Парциальные избыточные энтропии аналогично зависят от парциальных энтальпий для сильно разбавленных растворов, что было показано в работе [17].

Таблица 4. Экстремальные интегральные изменения объема, энтальпии и энтропии смешения для жидких бинарных сплавов

Система	$\Delta V$ , %	$NV_2$	$\Delta SE$ , э. е./моль	$NS_2$	$\Delta H$ , ккал/моль	$NH_2$
Fe—Si	-27,0	0,52	-2,5	0,57	-9,0	0,48
K—Hg	-25,4	0,58	-3,9	0,47	-5,3	0,6
Mg—Pb	-7,0	0,33	-0,75	0,38	-2,3	0,38
Mg—Zn	-6,5	0,65	-0,59	0,55	-1,42	0,66
Cu—Zn	-3,1	0,6	(-0,4)	(0,5)	-1,8	0,5
Mg—Al	-3,0	0,4	(-0,5)	(0,5)	(-0,9)	0,5
Na—K	-1,0	0,33	+0,05	0,4	+0,18	0,43
Zn—Al	-0,5	0,45	+0,30	0,51	+0,615	0,48
Pb—Bi	+0,3	0,33	+0,05	0,5	-0,27	0,5
Zn—Cd	+0,6	(0,5)	0,00	—	+0,51	0,47
Cd—In	+0,8	0,43	+0,14	0,45	+0,35	0,45
Cd—Pb	+0,95	0,38	+0,22	0,35	+0,68	0,48
Cd—Tl	+1,0	0,44	+0,23	0,4	0,56	0,44
Zn—Bi	+1,1	0,33	-0,07	0,4	+0,33	0,5
Cu—Ag	+1,3	0,66	÷0,27	0,67	+1,0	0,44
Zn—Sn	+1,5	0,32	÷0,56	0,45	+0,82	0,43
Cd—Sn	+1,55	0,45	÷0,28	0,45	+0,44	0,46
Cd—Bi	+1,8	0,33	÷0,38	0,35	+0,22	0,33

В соответствии с данными [18] можно рассчитать отклонения от идеальной энтропии смешения, если известны изменения объема. Клеппа [19] сделал вывод при некоторых упрощающих допущениях, что они приблизительно пропорциональны, однако экспериментальными данными это не подтвердилось. В табл. 4 показано, что существует грубое соотношение между энтропией и изменением объема при смешении жидких металлов. В соответствии с данными, приведенными в этой таблице, по-видимому, имеется пропорциональная зависимость между изменениями объема и теплоты смешения.

В большинство жидких систем, для которых изменения объема, энтропии и энтальпии смешения известны, входят металлы, такие как Bi, Sn, Pb, Tl, In, Cd и Zn, образующие амфотерные соединения, исследования которых ясно показывают наличие в них ковалентных связей [20, 21]. При добавлении более «металлического» металла к более ковалентному ковалентные связи частично или полностью разрушатся, будет расходоваться энергия и увеличиваться неупорядоченность. Из данных табл. 4 следует, что процесс образования сплавов является эндотермическим и характеризуется приращением энтропии смешения. Изменения объема имеют положительные значения, следовательно, ковалентные «сгустки» разрушены не полностью, но они слишком жестки, чтобы образовать подходящую плотную упаковку.

В табл. 4 системы записаны так, что элементы с ковалентными связями стоят на втором месте. Видно, что максимумы кривых энтропии и энтальпии почти всегда перемещаются в сторону составов с меньшей эквимоллярностью. Это согласуется с гипотезой о том, что ковалентные связи, очевидно, действуют тем сильнее, чем более разбавлен соответствующий металл; другими словами, если металл с ковалентными связями растворен в металле с более слабыми ковалентными связями, то на образование сплава расходуется больше энергии и упорядоченности, чем на обратный процесс.

Обычные растворы истинных металлов должны быть близки к идеальным, поскольку атомные диаметры металлов незначительно различаются [22]. Такие растворы часто приближаются к регулярным. Так, например, кривая энтропии жидкого сплава серебра с медью, показанная на рис. 27, близка к кривой для идеального раствора. Кривая энтропии для сплава цинка с оловом, показанная

на том же рисунке, расположена выше по причине разрушения ковалентных связей и последующего увеличения колебательной энтропии.

Изменения позиционной энтропии могут привести к снижению  $\Delta S$  до нуля; изменения колебательной энтропии могут сделать  $\Delta S$  величиной отрицательной. Для изучения этого явления целесообразно использовать сплавы магния с висмутом и сурьмой. Оба сплава образуют ряд жидких растворов, а твердые соединения  $Mg_3Sb_2$  и  $Mg_3Bi_4$  устойчивы частично за счет образования полярных связей, которые предположительно продолжают существовать до некоторой степени и в жидком состоянии. Энтропии смешения жидких магния и сурьмы показаны на рис. 27. Видно, что кривая расположена в отрицательной области в широком интервале составов и имеет минимум при составе, близком стехиометрическому.

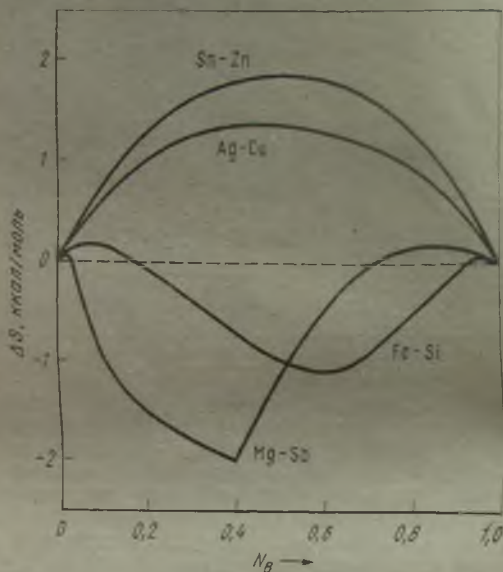


Рис. 27. Интегральные энтропии смешения в жидких (типа А — В) системах Sn — Zn, Ag — Cu, Fe — Si и Mg — Sb

Такое поведение, несомненно, вызвано сильными полярными связями в расплаве, в котором частично существуют ионы  $Mg^{2+}$  и  $Sb^{3-}$  или  $Bi^{3-}$ . Эти связи влияют на колебательную составляющую энтропии.

Если при сплавлении образуются сильные ковалентные связи, то их влияние на энтропию подобно влиянию полярных связей. Пример жидкого сплава железа с кремнием (см. рис. 27), вероятно, является иллюстрацией влияния механизма связей на энтропию.

Сплавы характеризуются большой отрицательной энтальпией смешения с минимумом при стехиометрических составах, например величинами  $-9,0$  (Fe—Si),  $-8,1$  (Mg—Sb) и  $-4,3$  (Mg—Bi) ккал/моль. Соответствующие кривые парциальных энтальпий растворения приблизительно и схожи, поскольку они были построены по результатам рассмотрения жидкой системы Ag—Te [23].

Эти примеры иллюстрируют важность исследования поведения валентных электронов при рассмотрении изменений энтропии и энтальпии смешения. Даже если смешаны два истинных металла, электроны проводимости будут перемещаться вследствие разной валентности металлов, связывая положительные ионы. Эти изменения в связи будут оказывать влияние на различные термодинамические функции. Из наблюдения Юм—Розери ясно видно, что растворы, например Ge, Ca и Zn, в меди становятся насыщенными при той же самой концентрации валентных электронов. Дополнительные примеры значимости изменений

концентрации валентных электронов были приведены Вагнером [23]. Эти изменения будут воздействовать на составляющие энтальпии и энтропии, но количественная оценка их затруднена.

### Тройные растворы

В литературе приведены три метода решений уравнения Гиббса—Дюгема. Эти уравнения дают возможность рассчитать активности двух компонентов, например В и С, в тройном сплаве А—В—С, если известна парциальная энергия Гиббса компонента А в диапазоне всего тройного состава для данной температуры. Были сделаны попытки определения основных характеристик трехкомпонентных систем с целью проверки ряда допущений. К сожалению, большинство экспериментальных результатов относятся к системам, в которых взаимодействия между компонентами сплава относительно слабы. Точная проверка приближений в таких системах затруднена.

Методы решения уравнения Гиббса—Дюгема для тройных растворов, полученные Даркеном и Вагнером, в некоторой степени аналогичны; основное различие отмечается в последовательности интегрирования и дифференцирования по методике Даркена [24], которая противоположна методике Вагнера [23]. По многим причинам методика Вагнера более применима для обработки экспериментальных данных с соответствующей точностью, чем методика Даркена. Однако начнем обсуждение трехкомпонентных систем с уравнения, предложенного Даркеном. (Шухманом [26] также предложен метод обработки экспериментальных данных; представляет интерес обсуждение этой методики Ричардсоном [27].)

Согласно выводу Даркена введем функцию

$$\alpha_B = \Delta G_B^E / (1 - N_B)^2,$$

тогда основное уравнение, полученное им, можно записать в следующем виде:

$$\Delta G_{B+A/C}^E = (1 - N_B) \int_1^{N_B} [\alpha_B dN_B]_{N_A/N_C} - N_A \int_1^0 [\alpha_B dN_B]_{N_C=0} - N_C \int_1^0 [\alpha_B dN_B]_{N_A=0}. \quad (83)$$

Первый интеграл в правой части уравнения получен из значений  $\alpha_B$  как функции  $N_B$  и вдоль пути интегрирования с постоянным отношением количества атомов А и С,  $N_A/N_C$  (рис. 28). Приращение интегральной энергии Гиббса в левой части уравнения получено для трехкомпонентной системы, содержащей компонент В при атомной доле  $N_B$  и компоненты А и С в соотношении  $N_A/N_C$ . Два других интеграла в правой части уравнения получены для  $\alpha_B$  в бинарных системах А—В и В—С соответственно.

В работе [28] показано, что уравнение (83) для трехкомпонентной системы, в которой все растворы являются истинно регулярными, можно упростить интегрированием при  $\alpha_B = \text{const}$  вдоль всего пути интегрирования при определенном отношении  $N_A/N_C$ . Бинарные системы А—В и В—С также должны быть регулярными. В таком случае

$$\Delta G_{B+A/C}^E = [N_A (1 - N_B)] \Delta G_{A-B}^E + [N_C / (1 - N_B)] \Delta G_{B-C}^E + (1 - N_B)^2 [\Delta G_{A-C}^E]_{N_A/N_C}. \quad (84)$$

Колер [29] решал это уравнение по различным путям интегрирования (рис. 29) в предположении того, что поведение истинно регулярных растворов известно. Пути интегрирования лежат вдоль постоянных отношений  $N_A/N_B$ ,  $N_B/N_C$  и  $N_C/N_A$ , в результате получают уравнение

$$\Delta G_{A-B-C}^E = (1 - N_A)^2 [\Delta G_{B-C}^E]_{N_B/N_C} + (1 - N_B)^2 [\Delta G_{A-C}^E]_{N_A/N_C} + (1 - N_C)^2 [\Delta G_{A-B}^E]_{N_A/N_B}. \quad (85)$$

Следующее уравнение было получено Боннье и Габо [30]:

$$\Delta G_{B+A/C}^E = [\Delta G_{A-B}^E N_A (1 - N_B) + \Delta G_{B-C}^E N_C (1 - N_B)] N_B + (1 - N_B) [\Delta G_{A-C}^E]_{N_A/N_C} \quad (86)$$

Эти уравнения были изучены Ансаром [31], а Спенсер с соавторами [32] сравнил расчетные и экспериментальные результаты для некоторых трехкомпонентных систем с уравнением Маргулеса [33], которое содержит тройную константу  $K_{ABC}$  и бинарные константы:

$$\Delta G_{A-B-C}^E = N_A N_B [N_A K_{BA} + N_B K_{AB}] + N_A N_C [N_A K_{CA} + N_C K_{AC}] + N_B N_C [N_B K_{CB} + N_C K_{BC}] + N_A N_B N_C K_{ABC} \quad (87)$$

Хотя все эти уравнения выведены для  $\Delta G^E$ , они могут быть применены для расчета  $\Delta H$  и  $\Delta S^E$  обычным методом.

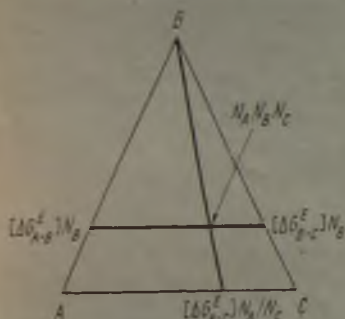


Рис. 28. К уравнениям (83) и (86)



Рис. 29. Иллюстрация использования бинарных членов уравнения (85) Колера

Для растворов с низким средством компонентов эти методы дают сходные значения, хорошо согласующиеся с экспериментальными данными в пределах точности эксперимента. Для систем с высоким средством компонентов отклонения велики. На рис. 30 показан пример сравнения значений, полученных при расчете по уравнениям Колера и Боннье, с экспериментальными величинами для энтальпий образования сплавов Fe—Co—Ni [34]. Однако без систематического обзора трудно проанализировать соответствующие достоинства различных способов экстраполяции. Автор работы [3], который подробно изучил этот вопрос, использовал уравнение Колера. Кубашевский и Каунселл применяли уравнение Маргулеса для описания термодинамических свойств системы Au—Pd—Pt [35].

В системе, где все растворы являются регулярными, можно применять уравнение Даркена для определения изменения энергии Гиббса в разбавленном растворе (подчиняющемся закону Генри) компонента В в бинарном растворителе А—С как функции отношения  $N_A/N_C$ . Для раствора справедливо отношение

$$\Delta \bar{G}_B^E (A-C) = N_A \Delta \bar{G}_B^E (A) + N_C \Delta \bar{G}_B^E (C) - \Delta \bar{G}_{A-C}^E \quad (88)$$

Индекс В (А—С) означает, что вещество В растворено в сплаве А—С, характеризующемся составом  $N_A$ ,  $N_C$ , причем  $N_A + N_C = 1$ . Олкок и Ричардсон [36] использовали атомистическую модель, в которой атом В произвольно окружен атомами А и С и каждая связь А—В и В—С имеет постоянную прочность при всех значениях  $N_A/N_C$ . Эта модель постоянных парных связей вместе с определенным координационным числом  $Z$  описывает строго регулярный раствор и соответствует уравнению (88). Кроме того, эта модель означает, что если, например, связь А—В более прочная, чем связь В—С, то атомы А будут стремиться группироваться вокруг атомов В, чтобы исключить образование менее прочных

связей с атомами С. Плотность атомов Z, которые окружают любой атом В, рассчитывают квазихимическим методом по уравнению

$$n_A n_C \approx (N_A N_C) \exp [W / (ZRT)],$$

где  $W = \Delta \bar{H}_B (C) - \Delta \bar{H}_B (A) - \Delta \bar{H}_C (A-C) + \Delta \bar{H}_A (A-C)$  — энергия обмена для преобразования связей  $A-(B+C) \rightarrow B-(C+A)$ . На основании этих атомистических соображений было выведено уравнение [36]:

$$\gamma_B^{1/2} (A-C) = N_A [\gamma_A (A-C) \gamma_B (A)]^{1/2} + N_B [\gamma_C (A-C) \gamma_B (C)]^{1/2}. \quad (89)$$

Это уравнение содержит определенное координационное число, но приближается к уравнению (88), поскольку Z становится большим. В жидких металли-

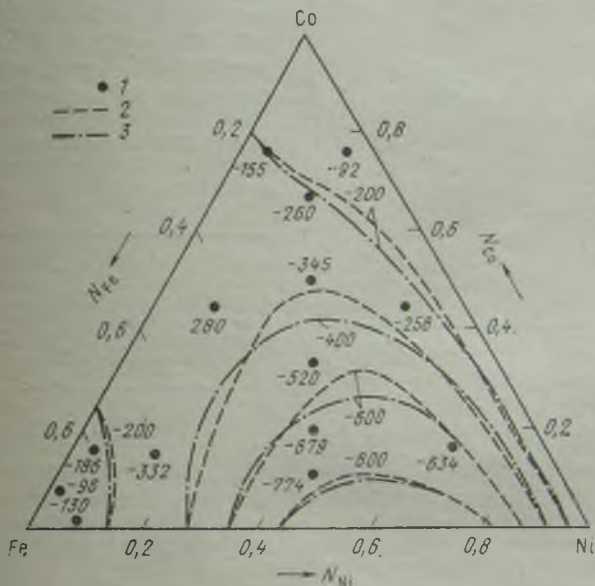


Рис. 30. Изотермии образования твердых сплавов Fe—Co—Ni при 1473 К. Данные: 1 — экспериментальные; 2 и 3 — соответственно по уравнениям Колера и Боннье

ческих растворах обычно  $Z \approx 10$  и влияние группировок относительно невелико в большинстве сплавов трех металлов с металлическими связями. Результаты, полученные недавно Якобом и Олкокком для разбавленного раствора индия в жидком сплаве Cu—Au, для которого  $Z = 12$ , указывают на размер эффекта [37] (рис. 31). Более значительный эффект для случая, когда растворенное вещество является неметаллом, например кислородом, объясняется этими авторами на примере квазихимической модели [38]. Если атом кислорода соединен одним или двумя электронами с растворителем в металлическом сплаве, тогда эта отрицательно заряженная частица будет стремиться к отталкиванию от электронов проводимости в промежуточное положение. Группировки кислорода будут стремиться вызвать разрыв связей  $M-M$  в их координационной оболочке. Предположению о том, что кислород и сера образуют прочные связи с четырьмя атомами в координационной оболочке, где половина связей  $M-M$  разрушена, дано объяснение в литературе для случая разбавленных растворов кислорода и серы в жидких металлических сплавах. Уравнение для кислорода в разбавленном растворе сплавов А—С имеет следующий вид:

$$\gamma_O^{1/4} (A-C) = N_A \gamma_A^{1/2} (A-C) / \gamma_O (A) + N_C \gamma_C^{1/2} (A-C) / \gamma_O (C). \quad (90)$$

Это уравнение сходно с уравнением (89) для разбавленных металлических сплавов, но существенно отличается для двух значений  $Z$ , которые используются в нем.

Влияние легирующего элемента на коэффициент активности растворенного вещества в разбавленном растворе жидкого металла существенно для процесса рафинирования металлов. Модели, приведенные выше, показывают, что число факторов, определяющих это влияние, не меньше, чем число факторов, определяющих взаимодействие металлов.

В результате экспериментальных работ были собраны эмпирические данные для многих систем, имеющих промышленное значение. Их обычно обобщают в так называемый параметр взаимодействия  $\epsilon_B^C = \partial \ln \gamma_B / \partial N_C$  для разбавленных растворов В и С в металле А. Этот параметр имеет постоянное значение только в определенном интервале составов [ $< 1\%$  (ат.)] для каждого растворенного вещества. Поскольку кон-

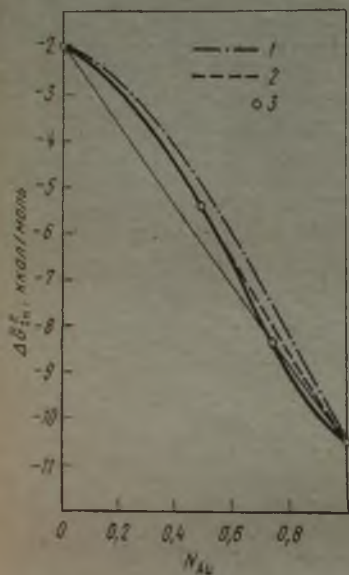


Рис. 31. Изменение химического потенциала индия при концентрации 1% (ат.) в сплавах Cu—Au—In при 900 K:

1 — модель регулярного раствора; 2 — квазихимическая модель ( $Z = 12$ ); 3 — экспериментальные данные

центрация вещества С увеличивается, тогда как концентрация вещества В остается небольшой, постольку изменение  $\epsilon_B^C$  будет отражать конкурирующее взаимодействие В с С и растворителя А с С. На рис. 32 и 33 показаны некоторые данные для систем Fe—X—O и Cu—X—O, где X является легирующим элементом, а концентрация кислорода низка. Для многих случаев принято выражать

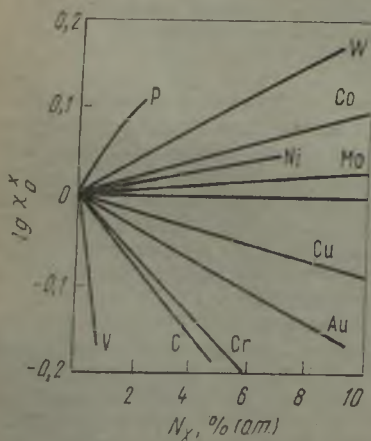


Рис. 32. Влияние некоторых легирующих компонентов на коэффициент активности кислорода в жидком железе при 1600 °C

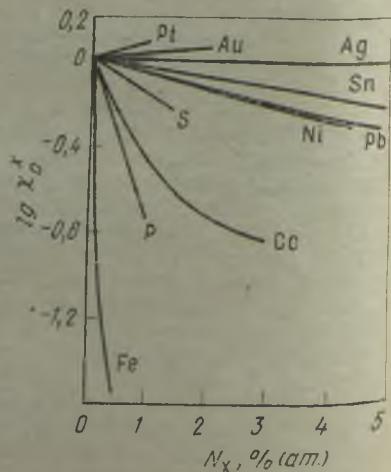


Рис. 33. Влияние некоторых легирующих элементов на коэффициент активности кислорода в жидкой меди при 1200 °C



Таблица 5. Параметры взаимодействия кислорода с жидким железом или медью

Система	$\epsilon_{\text{O}}^{\text{X}}$	$\epsilon_{\text{O}}^{\text{X}}$	$\gamma_{\text{X}}^{\text{O}}$ (Fe-X)
Fe-X-O при 1600 °C			
Fe-Ni-O	1,4	0,006	0,62
Fe-Mo-O	0,67	0,0035	Раультиан
Fe-Mn-O	-4,7	-0,021	1,33
Fe-Cr-O	-8,5	-0,04	0,87
Fe-Si-O	-15	-1,13	0,0013
Fe-C-O	-22	-0,45	0,57
Fe-V-O	-63	-0,3	0,18
Fe-Ti-O	-118	-0,6	0,01
Fe-Al-O	-433	-3,9	0,058
Cu-X-O при 1100 °C			
Cu-Pt-O	+38	0,057	0,05
Cu-Au-O	+6,9	0,007	0,14
Cu-Ag-O	-0,2	0	3,23
Cu-Sn-O	-4,6	-0,0087	0,42
Cu-Ni-O	-7,0	-0,034	2,22
Cu-Pb-O	-7,4	-0,007	5,27
Cu-Co-O	-61	-0,31	1,54
Cu-Fe-O	-553	-2,73	19,5

концентрацию X в процентах (по массе) и использовать десятичные логарифмы. Тогда

$$\partial \lg \gamma_{\text{O}} / \partial N_{\text{X}} = \epsilon_{\text{O}}^{\text{X}} = (M_{\text{Fe}} / M_{\text{X}}) \epsilon_{\text{O}}^{\text{X}} / 230,3, \quad (91)$$

если растворителем является железо, а  $M_{\text{Fe}}$  и  $M_{\text{X}}$  — атомные веса железа и легирующего компонента соответственно (табл. 5). Это простое соотношение применимо только для небольших концентраций X, которые обычно важны при промышленном применении. Параметр воздействия  $\epsilon_{\text{B}}^{\text{C}}$  четко связан с интегральным приращением энергии Гиббса в тройной системе и может быть равен сопряженному параметру взаимодействия  $\epsilon_{\text{C}}^{\text{B}}$ . Это вытекает из того факта, что последовательность дифференцирования гомогенной функции (в этом случае  $\Delta G_{\text{пл}}^{\text{E}}$ ) по двум переменным  $N_{\text{B}}$  и  $N_{\text{C}}$  не влияет на результат. Следовательно:

$$\epsilon_{\text{B}}^{\text{C}} = \frac{\partial^2 \Delta G_{\text{пл}}^{\text{E}} / (RT)}{\partial N_{\text{B}} \partial N_{\text{C}}} = \frac{\partial^2 \Delta G_{\text{пл}}^{\text{E}} / (RT)}{\partial N_{\text{C}} \partial N_{\text{B}}} = \epsilon_{\text{C}}^{\text{B}}. \quad (92)$$

## Глава II

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ

Характеристиками, обычно применяемыми для термодинамического описания неорганических и металлических соединений, являются теплота образования при 298 К, стандартная энтропия, теплоемкость (для конденсированных веществ вплоть до температуры кипения) и в соответствующих случаях теплоты превращения и плавления. В принципе все эти характеристики можно получить, используя подходящие калориметры. Конечно, ни один из калориметров не может быть применен для измерения всех этих параметров. Применение каждого из

калориметров ограничивается определенной температурной областью. Есть калориметры, работающие в интервале 1—50 К, которые позволяют измерять теплоемкости и стандартные энтропии при низкой температуре, если вещества находятся в упорядоченном кристаллическом равновесном состоянии, в соответствии с третьим законом термодинамики. Разработаны калориметры для определения теплот реакций, превращения и плавления, а также теплоемкостей. Некоторые из таких калориметров можно использовать для определения не только теплоемкостей, но и теплот реакций и образования. Таким образом, калориметр — основной исследовательский инструмент, применяемый термохими-ками.

Однако с помощью калориметра не всегда удается получить требуемые результаты. Примером этому может служить определение низкотемпературных теплоемкостей для получения стандартных значений энтропий. Известно, что чисто ионные соединения обычно могут быть получены в высоко упорядоченном виде, для которого применимо уравнение (22). Интерметаллические соединения, стабильность которых связана с плотной упаковкой атомов, также обладают энтропией, близкой к нулю, при 0 К, что в пределах экспериментальной ошибки было продемонстрировано для  $TaC_2$  и других фаз Лавеса в работе [39]. Однако многие соединения, преимущественно ковалентно-металлические, нелегко привести в полностью упорядоченное состояние и для них, особенно для соединений с высокими температурами плавления, преобладающим является состояние «замороженного равновесия». В связи с этим для получения требуемой информации возникает необходимость применения независимых термохимических методов, и именно в таких случаях становится очевидной полезность методов, позволяющих измерять величины энергии Гиббса. Есть много методов, основанных на измерении давления диссоциации, параметров состояния равновесия в конденсированном состоянии и электродвижущих сил элементов.

Если такие измерения проведены при нескольких температурах, то по соответствующим уравнениям, приведенным в гл. I, можно рассчитать теплоты и энтропии реакции. Однако необходимо ясно указать на то, что такие расчеты не могут считаться надежными в тех случаях, когда конденсированные фазы принимают участие в реакции, поскольку температурные коэффициенты очень чувствительны даже к небольшим экспериментальным ошибкам. Величины, полученные в соответствии со вторым законом термодинамики, не обязательно являются неточными, однако никогда не известна погрешность их определения.

Упомянутое ограничение ранее уже было сделано для жидких и твердых растворов, образуемых сплавами. По возможности необходимо сопоставлять полученные значения энергии Гиббса с независимо полученными теплотами и использовать обе величины для оценки стандартных значений. Когда кинетические причины затрудняют определение теплот реакции с помощью калориметрии (например, для карбидов металлов) и измерения энергии Гиббса — единственно возможный метод исследования, упомянутые кинетические факторы очень сильно влияют на их температурные коэффициенты. В этих случаях, а также в термодинамике сплавов иногда предпочтительнее пользоваться значениями теплот и энтропий не при 298 К, а при более высокой температуре. Такой способ использовал, в частности, в работе [40] при описании термохимических характеристик сплавов.

Этот способ не привносит большой погрешности, поскольку термохимические данные часто употребляются для расчетов диаграмм равновесия, а также технологических параметров при температурах, близких к экспериментальным. Следует отметить, что стандартные значения теплоты и энтропии, определенные по температурным коэффициентам при измерении энергии Гиббса, в таблицах данной книги приведены с относительно большими ошибками. Однако, при соответствующих температурах результаты обычно являются более точными, чем это следует из приведенных величин ошибки.

Конечно, с течением времени экспериментальной информации становится все больше и стандартные значения могут быть уточнены. К сожалению, сейчас среди экспериментаторов имеется неоправданная тенденция к использованию сложного оборудования, тогда как в ряде случаев более простыми термохимическими методами можно получить те же результаты и с той же точностью.

## 1. Калориметрические методы

Первой из термодинамических функций, экспериментально определенной для большого количества веществ, была теплота образования. Основы этой работы были заложены классическими исследованиями Бертелло во Франции и Томсена в Дании. Бертелло и Томсен рассматривали теплоту образования соединения как меру сродства составляющих его элементов друг к другу. Именно поэтому их исследования были проведены в таких широких масштабах.

Теплоты образования или теплоты реакции обычно определяются довольно простыми калориметрическими методами. Исследуемую реакцию проводят в калориметре — аппарате известной теплоемкости, а тепловой эффект определяют по изменению температуры в течение реакции.

Теплоемкость калориметра принято выражать при помощи водяного эквивалента, равного сумме теплоемкостей всех составных частей калориметра. Существуют различные процессы теплообмена, которые трудно оценить аналитически, поэтому водяной эквивалент всегда приходится определять экспериментально. Тепловой эффект реакции можно непосредственно вычислить, умножая водяной эквивалент  $W$  на величину изменения температуры:

$$q_T = W \Delta T. \quad (93)$$

Классификация калориметров [41, 42] основана на трех основных параметрах: температуре в калориметре  $T_c$ , температуре окружающей среды  $T_s$  и теплоте  $Q$ , выделяемой за единицу времени.

В изотермическом калориметре  $T_c = T_s = \text{const}$ , а изменяется только  $Q$ . Наиболее известен ледяной изотермический калориметр конструкции Бунзена.

Калориметр, в котором  $T_c = T_s$ , но  $T_c$  изменяется при изменении  $Q$ , называется адиабатическим. Такие калориметры были разработаны для определения теплоемкостей и теплот реакции, однако, поскольку температура содержимого должна всегда быть равна температуре калориметра, их применение ограничивается относительно медленными реакциями, например растворением металлов и т. п. в кислотах или образованием эндотермических сплавов.

Более простой конструкцией, чем адиабатические, обладают теплопроточные калориметры, для которых  $T_s = T_c = \text{const}$ . Они могут быть использованы для непосредственного определения теплоемкостей и теплот перехода, но не для исследования теплот реакций, поскольку в этом случае реакция не может быть остановлена и выдержана при постоянной температуре. Теплопроточные калориметры не будут описаны в этой книге, однако читателю рекомендуется работа [43], в которой описаны такие калориметры, впервые сконструированные Смитом.

Наиболее распространенным типом калориметров является изопериболический калориметр (обычно неправильно называемый изотермическим), содержимое которого находится при постоянной температуре ( $T_s = \text{const}$ ), а  $T_c$  изменяется перед началом, в ходе и по окончании реакции.

В ходе любого калориметрического эксперимента определяют изменения температуры и водяной эквивалент калориметра. Важно точно знать, какое количество вещества участвует в реакции, а также быть уверенным в отсутствии каких-либо побочных реакций. Поэтому точный химический анализ продуктов реакции играет в калориметрии первостепенную роль. Без такого анализа измерение температуры с очень высокой точностью нецелесообразно.

### *Измерение температуры*

В калориметрии обычно необходимо фиксировать изменения температуры в пределах нескольких градусов. Точность таких измерений настолько важна, что исследователям, выполняющим эту работу, необходимо изучить основы термометрии. Две краткие монографии Холла [44] содержат ряд главных положений и описание основных типов прецизионных термометров. В калориметрии широко используются ртутно-стеклянные термометры, платиновые термометры сопротивления и термомпары.

*Ртутно-стеклянные термометры.* Для измерения температуры с требуемой точностью эти термометры должны иметь тонкий капилляр и большой резервуар. Однако поскольку диапазон температур, в котором приходится работать, может быть очень широким, а длина капилляра термометра ограничена, прибегают к использованию следующих двух методов, позволяющих проводить калориметрические измерения в более широком интервале температур.

Первый метод заключается в применении набора термометров для измерения температур от 9 до 33 °С, каждый из которых градуирован в пределах 6 °С [45]. Такие термометры очень прочны и поэтому являются идеальным инструментом для серийных измерений, например в лабораториях по контролю топлива.

Второй метод основан на использовании предложенного Бекманом термометра с подвижной регулируемой нулевой точкой. Этот термометр также градуирован в пределах 6 °С, а нулевая точка может перемещаться в пределах от -10 до +100 °С и более. Это возможно вследствие наличия резервуара в верхнем конце капилляра, в котором помещается излишек ртути. Термометр Бекмана сейчас очень редко применяют в металлургической термехимии, поэтому авторы решили не давать его описания. Однако в руках опытного экспериментатора этот прибор почти столь же точен, как большинство электрических термометров, более дешев и прост в обращении.

Термометр Бекмана перед употреблением необходимо протарировать для исключения ошибки, связанной с непостоянным сечением капилляра по его длине. С этой целью легким постукиванием отделяют столбик ртути приблизительно равный делению в один градус, и в пределах градуированной шкалы длину оставшегося, основного, столбика измеряют с точностью в полградуса. Длина этого столбика зависит от среднего диаметра той части капилляра, в которой находится ртуть. Отклонения от среднего значения наносятся на график в зависимости от показаний шкалы, и результирующая кривая интегрируется графически. В последующих измерениях в каждое показание поправки, используя калибровочную кривую. Истинное изменение температуры, соответствующее одному градусу на шкале, зависит также от нулевой температуры, поскольку смещение нулевой точки приводит к изменению массы ртути в резервуаре. Изменения при малом смещении также очень малы, а при работе в широком интервале температур необходимо, как правило, определять водяной эквивалент калориметра заново; вследствие этого отпадает необходимость во введении поправок.

Хотя термометры Бекмана обычно градуируют только до 0,01 °С, при некотором опыте можно достичь точности показаний термометра этого типа  $\sim \pm 0,0005$  °С. Термометр следует погружать в калориметрическую жидкость всегда на одну и ту же глубину и перед каждым измерением слегка постучать по трубке вблизи мениска пальцами либо палочкой с надетой на нее резиновой трубкой. Во всех случаях, когда температура термометра изменялась на 40 °С или более, его необходимо оставлять в покое на 24 ч, прежде чем приступить к новым измерениям.

*Платиновые термометры сопротивления.* Точное определение температуры по результатам измерения сопротивления платиновой проволоки впервые было проведено Коллендером в 1887—1892 гг. Этот метод описан в учебниках по теплотехнике. Если электроизмерительная аппаратура надежна и чувствительна, то точность таких термометров может в восемь раз превышать точность ртутных термометров, и их следует предпочесть для выполнения высокоточных измерений.

Термометр сопротивления обычного типа слишком громоздок для калориметрических опытов. Барбер [46] предложил более компактный термометр, объем которого не превышает объема термометра Бекмана. Он характеризуется запаздыванием только в 5 с, а воспроизводимость нулевой точки при изменении температур от -180 до 600 °С находится в пределах 0,002 °С. Однако многие калориметрические исследования проводят при температурах, близких к комнатной, в связи с чем Майер [47] предложил модифицированный термометр сопротивления для измерений в этой области.

Часто возникает необходимость обойтись без конструкционной части элемента сопротивления и включить платиновое сопротивление в калориметр. Это, например, было сделано для адиабатического калориметра [48], и при

исследовании [49] растворов фторидов. Установленный в калориметр платиновый элемент должен быть свободен от каких-либо напряжений при всех температурах. Он должен располагаться на полностью изолирующем материале, необходимо также полностью исключить возможность конденсации заряда на проводке. В современной прецизионной термометрии принято измерять силу тока, проходящего через элемент, и разность потенциалов на его концах. Для большинства калориметрических опытов метод, использующий компенсационный мостик Уитстона, будет являться достаточно точным, и при использовании оборудования, имеющегося в некоторых лабораториях, может оказаться более простым.

**Термопары.** Чувствительность обычной термопары можно повысить, соединив последовательно несколько термопар. В результате при правильном расположении спаев термопар, кроме увеличения э. д. с., можно достичь также высокой точности в определении средней температуры тела больших размеров. Чтобы измерить разность температур  $\sim(10^{-7})^\circ\text{C}$ , необходимо последовательно соединить не менее 1000 термопар. Однако число термопар нельзя увеличивать безгранично, так как может возникнуть ошибка другого рода вследствие термической проводимости такой батареи. Преимущества этого метода, однако, использованы еще не полностью. Обычно применяют 10—50 термопар. При десяти медь-константановых термопарах 1 мВ эквивалентен  $2,34^\circ\text{C}$ , в то время как при том же количестве железо-константановых термопар 1 мВ эквивалентен  $1,58^\circ\text{C}$ . Применяя зеркальный гальванометр, можно определить разность температур  $\sim(10^{-4})^\circ\text{C}$ . В калориметрических опытах такая большая точность может быть значительно уменьшена вследствие относительно большой термометрической задержки, обусловленной толщиной оболочки термопары.

**Термисторы.** Элементом сопротивления в термисторе является полупроводник, например карбид кремния. Вследствие его высокого сопротивления измерительный прибор значительно компактнее, чем при использовании обычных металлических сопротивлений. Температурный коэффициент (отрицательный) в этом случае также намного выше, чем у металлов, что увеличивает чувствительность термистора. Однако эти приборы можно применять только в ограниченном интервале температур. Теоретическая точность измерения температур составляет несколько микроградусов без применения каких-либо специальных приемов измерения. Основным недостатком термисторов является их нестабильность: после прохождения температурного цикла они не возвращаются к нулевой точке. Но этот недостаток, вероятно, удастся устранить.

**Оптические пирометры.** Эти приборы применяют для измерения температуры образца перед погружением в процессе калориметрического исследования при левитационном плавлении. Однако их описание выходит за рамки книги.

### Определение водяного эквивалента

Определение водяного эквивалента следует всегда проводить в условиях прохождения исследуемой реакции. Кажущийся водяной эквивалент изменяется, особенно в небольших калориметрах, в зависимости от величины  $\Delta T$ . Следовательно, известные тепловые эффекты при градуировании или тарировании должны быть возможно более близкими как по величине, так и по их характеру к тем, которые подлежат изучению в проводимом исследовании.

Если исследуемая реакция эндотермическая, то градуирование проводят, введя в калориметр металл с известной теплоемкостью, предварительно охлажденный до известной температуры  $< 0^\circ\text{C}$ . Для этой цели применяют отоженную медь, серебро или ртуть, помещенные в стеклянный баллончик.

В случае измерения энтальпии при высоких температурах применяется аналогичный метод как для градуирования, так и для непосредственного определения температуры с использованием металлов известной теплоемкости. В качестве стандартного вещества рекомендуется окись алюминия в виде сапфира. Сведения о точных измерениях приведены в работе [51]; Ферье и Олетт предложили для  $\text{Al}_2\text{O}_3$  следующее уравнение:

$$H_T - H_{298} = -11\,155 + 27,43T + 1,53 \cdot 10^{-3}T^2 + 8,47 \cdot 10^5 T^{-1}.$$

Для измерения энтальпии авторы обычно использовали серебро, хотя его недостатком является медленная отдача тепла, что приводит к большой погрешности измерений. Покрытие серебра графитом не оказывает существенного влияния на тепловыделение.

При экзотермических реакциях тарирование лучше проводить в процессе электронагрева. Подробное описание этого метода дано, в частности, Ротом [52]. Электрический ток пропускают в течение заданного времени через находящуюся внутри калориметра нагревательную обмотку с известным сопротивлением, а затем определяют повышение температуры. Расход энергии, кал, при этом

$$q = 0,2389RI^2\tau,$$

где  $R$  — сопротивление проволочной обмотки, Ом;  $I$  — сила тока А;  $\tau$  — время, с, в течение которого пропускается ток. Разумеется, следует применять только надежные электронизмерительные приборы. Сопротивление нагревателя измеряется при комнатной температуре при помощи электронизмерительной мостиковой схемы. Поправки на изменение сопротивления при повышении температуры могут быть рассчитаны по температурному коэффициенту материала нагревателя. Силу тока лучше всего определять, измеряя потенциометром падение потенциала на стандартном сопротивлении, включенном в цепь нагревателя. Для точных экспериментов мощность, рассеиваемая нагревателем в ходе опыта, может быть определена при измерении напряжения на его концах и на концах стандартного сопротивления. Выделяемая теплота выражается уравнением

$$q = 0,2389E_s E_h \tau / R_s, \quad (95)$$

где  $E_h$  и  $E_s$  — падения напряжения соответственно на нагревателе и на стандартном сопротивлении  $R_s$ . Однако в ходе опытов редко имеется возможность вести длительные наблюдения за потенциометром, так как при этом нужно делать много других наблюдений. Таким образом, метод электрического градуирования можно применять только при постоянном напряжении в ходе эксперимента (длительность его приложения не должна превышать продолжительности исследуемой термической реакции, т. е. нескольких минут). Авторами работы [53] был использован выпрямитель, дающий ток 0,50 А при напряжении постоянного тока ~300 В. Колебания напряжения были, как правило, меньше 1/6000 и не превышали 3/6000.

Для некоторых видов калориметрических исследований могут оказаться достаточно точными измерения напряжения и силы тока при помощи обычных вольтметра и амперметра. Водяной эквивалент калориметра и его содержание определяется делением количества затраченного тепла на исправленное значение разности температур:

$$W = q/\Delta T. \quad (96)$$

Конструкция электронагревателя будет зависеть от наличия свободного пространства и от величины напряжения, которое из соображений безопасности следует, как правило, держать возможно более низким. Нагреватель, обычно применяемый для тарирования, в частности используемый в опытах по определению теплоты растворения перекиси водорода в воде [54], представляет собой нихромовую проволоку диаметром 0,3 мм сопротивлением 6,7 Ом, намотанную бифилярно на стеклянный стержень. Для предохранения от действия растворителя и для предотвращения электролиза проволоку парафинируют. Во время опыта парафин не плавится вследствие быстрого удаления тепла в результате конвекции воды. Концы нихромовой проволоки припаиваются ниже уровня жидкости к медным подводным проводам, имеющим малое сопротивление.

Важно, чтобы нагреватели обладали малой теплоемкостью и малой тепловой задержкой; с этой целью нагреватель часто погружают в калориметрическую жидкость без какой-либо защиты. Этот метод нельзя применить для растворов электролитов. Учитывая это, Мэрфи [55] описал изготовление оболочек для нагревателей из алюминия или тантала, электрически изолированных герметичным анодированным покрытием.

Проведение опыта и вычисление результатов. Изопериполический калориметр показан на рис. 34. Внешняя оболочка 1 должна в течение опыта иметь постоянную температуру. При точных измерениях ее поддерживают с помощью специального устройства, например толуолового регулятора с малой термической инерцией. Процесс происходит во внутреннем сосуде 2. Температура внутреннего сосуда, фиксируемая по термометру 4, всегда стремится сравняться с температурой внешней оболочки. Выравнивание температур происходит в соответствии с законом Ньютона, согласно которому температура  $T_2$  асимптотически приближается к  $T_1$ . Промежуточный металлический экран 3, впервые предложенный Хайтом, обычно применяют для уменьшения конвекционного теплообмена.

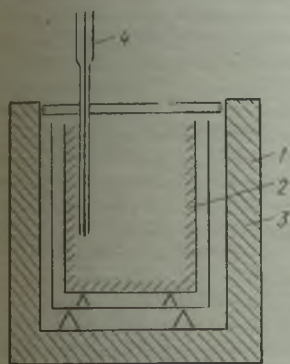


Рис. 34. Изопериполический калориметр

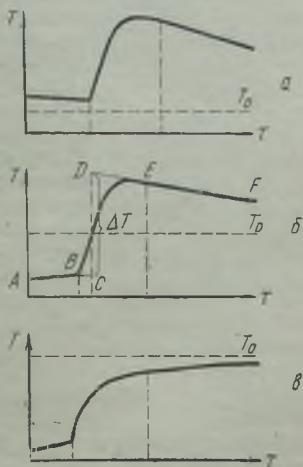


Рис. 35 Кривые зависимости температуры от времени в изопериполической калориметрии: а — начальная температура выше температуры окружающей среды; б — температура окружающей среды находится между начальной и конечной температурами; в — конечная температура ниже температуры окружающей среды

Для экзотермического процесса кривые в координатах  $T-t$  соответствуют кривым, представленным на рис. 35. Вид кривой зависит от соотношения начальной температуры внутреннего сосуда и температуры внешней оболочки, обозначенной на рисунке пунктирной линией.

Для вычисления количества теплоты, выделенной (или поглощенной) в калориметре, необходимо ввести поправку на теплообмен между калориметром и окружающей средой в ходе процесса. Для этого наблюдение за изменением температуры калориметра подразделяют на три периода. Наблюдения ведут в течение нескольких минут, предшествующих процессу. В ходе процесса, а также в течение короткого промежутка времени после его завершения температура внутреннего сосуда поднимается вследствие выделения теплоты реакции. Третий период начинается тогда, когда скорость охлаждения внутреннего сосуда снова начинает подчиняться закону Ньютона.

В тех случаях, когда не требуется очень большой точности, исправленную величину повышения температуры определяют, как показано на рис. 35. Вертикальную линию проводят через точку, соответствующую моменту времени, когда температура калориметра повысилась на величину, равную половине общего увеличения температуры. Кривые  $T-t$  в начальный и конечный период ( $AB$  и  $EF$ ) экстраполируют до пересечения с этой линией в точках  $C$  и  $D$ . Разность температур  $CD$  представляет собой в этом случае исправленную величину повыше-

ния температуры  $\Delta T$ . Умножением  $\Delta T$  на водяной эквивалент системы вычисляют общее количество теплоты, выделяемой в ходе процесса.

Следует, однако, заметить, что участки  $AB$  и  $EF$  не являются отрезками прямых и что среднюю температуру  $T_0$  окружающей калориметр среды нельзя точно определить.

Для более точных методов вычисления используют закон Ньютона, согласно которому скорость охлаждения пропорциональна разности температур. Можно применить метод, исключающий необходимость точного определения  $T_0$ . Вычисление исправленной величины изменения температуры по этому методу можно проиллюстрировать рис. 36, где представлена кривая зависимости температуры калориметра от времени для процесса растворения меди при  $t \approx 90^\circ\text{C}$  в растворе, составленном Гершковичем [56].

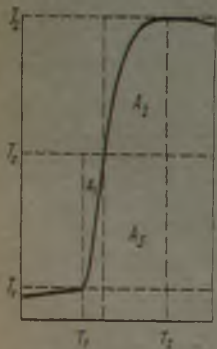


Рис. 36. Коррекция изменения температуры с учетом тепловых потерь излучением

Используем следующие обозначения:  $\tau_1$  — время начала процесса, т. е. конца начального периода, в течение которого нагревание или охлаждение следует закону Ньютона;  $T_1$  — температура в начале процесса;  $\tau_2$  — начальный момент конечного периода охлаждения в соответствии с законом Ньютона;  $T_2$  — температура в начале конечного периода;  $T_0$  — температура окружающей среды;  $T'$  — среднее значение последовательных отсчетов температуры в ходе процесса;  $z$  — число отсчетов температуры в период процесса;  $k$  — константа охлаждения калориметра в законе Ньютона;  $v_1, v_2$  — скорости изменения температуры в начале и конце периода.

В соответствии с законом Ньютона  $v_1 = k(T_0 - T_1)$  или  $T_0 = v_1/k + T_1$ ;  $v_2 = k(T_0 - T_2)$  или  $T_0 = v_2/k + T_2$ . Следовательно,  $k = (v_1 - v_2)/(T_2 - T_1)$ .

Чтобы найти исправленную величину изменения температуры, необходимо прибавить к полученной разности температур  $(T_2 - T_1)$  число, представляющее собой произведение константы Ньютона на разность площадей  $(A_2 - A_1)$ , изображенных на рис. 36.

Площадь  $(A_2 + A_3)$  равняется сумме произведений последовательных разностей температур  $(T' - T_1)$  на промежутки времени между двумя последовательными измерениями. Для простоты этот промежуток берется равным 1 мин.

$(A_2 + A_3) = \Sigma (T' - T_1) t$ ;  $(A_1 + A_3) = (T_0 - T_1)(\tau_2 - \tau_1) = (T_0 - T_1)z$ . Следовательно,  $(A_2 - A_1) = \Sigma (T' - T_1) - (T_0 - T_1)z$ . Но поскольку  $(T_0 - T_1) = v_1/k$ , то  $(A_2 - A_1)k = k\Sigma (T' - T_1) - v_1z$ .

На основании данных, приведенных в табл. 6, построена кривая (см. рис. 36), с учетом этих данных получаем:  $T_2 = 3,7080$ ;  $T_1 = 2,3340$ ;  $T_2 - T_1 = 1,3740$ ;  $v_1 = 0,0024$ ;  $v_2 = -0,0025$ ;  $v_1 - v_2 = 0,0049$ ;  $\Sigma (T' - T_1) = 21,45$ ;  $k = 0,0036$ . Поэтому поправка будет равна  $(A_1 - A_2)k = 0,0036 \cdot 21,45 - 0,0024 \cdot 20 = 0,0292$ .

Суммировав поправку с измеренной разностью температур  $T_2 - T_1 = 1,3740$  К, получим  $\Delta T = 1,4032$  К — исправленную величину повышения температуры в результате процесса.

Хотя данный метод был проиллюстрирован на примере определения теплоты растворения, его можно применять для определения теплового эффекта как экзо-, так и эндотермического.

**Калориметрическая бомба.** Предложенный Бертелло это, пожалуй, наиболее известный прибор, применяемый в калориметрии для определения теплот сгорания исследуемых веществ в избытке кислорода, обычно под давлением до 25 ат.

Бомба должна выдерживать давление газов, образующихся в результате реакции (взрыва). Поэтому она представляет собой высокопрочный толстостенный стальной стакан с тяжелой навинчивающейся крышкой. Герметичность бомбы обеспечивается применением свинцовых или резиновых прокладок. Окисляемое вещество в виде порошка или тонкой фольги помещается в тигель, укрепленный при помощи платиновой или железной проволоки диаметром  $\sim 0,25$  мм, которая одновременно служит проводником электрического тока, подаваемого для инициирования реакции. Вводимый под давлением кислород удерживается в бомбе



Таблица 6. Расчет значений повышения температур

Начальный период		Период реакции			Конечный период	
$T$	$\Delta T$	$T$	$T'$	$T' - T_1$	$T$	$\Delta T$
2,3030		2,3340			3,7080	
	+0,0025		2,39	0,06		-0,0020
2,3055		2,45			3,7060	
	+0,0025		2,56	0,23		-0,0025
2,3080		2,67			3,7035	
	+0,0020		2,79	0,46		-0,0025
2,3100		2,90			3,7010	
	+0,0025		3,00	0,67		-0,0025
2,3125		3,10			3,6985	
	+0,0025		3,18	0,85		-0,0025
2,3150		3,25			3,6960	
	+0,0025		3,31	0,98		-0,0020
2,3175		3,37			3,6940	
	+0,0025		3,42	1,09		-0,0025
2,3200		3,46			3,6915	
	+0,0020		3,49	1,16		-0,0025
2,3220		3,52			3,6890	
	+0,0025		3,55	1,22		-0,0025
2,3245		3,57			3,6865	
	+0,0025		3,59	1,26		-0,0030
2,3270		3,61			3,6835	
	+0,0025		3,63	1,30		-0,0025
2,3295		3,64			3,6810	
	+0,0020		3,65	1,32		-0,0025
2,3315		3,66			3,6785	
	+0,0025		3,67	1,33		-0,0030
2,3340		3,675			3,6755	
			3,68	1,34		-0,0025
	$\Delta T_{\text{ср}} \approx$ $\approx +0,0024$	3,687				
			3,69	1,35		
		3,6960				
			3,70	1,36		
		3,7005				
			3,70	1,36		
		3,7035				
			3,71	1,37		
		3,7065				
			3,71	1,37		
		3,7075				
			3,71	1,37		
		3,7080				

игльчатый вентилем или пружинным односторонним клапаном. Емкость бомбы обычно равна 350—500 см<sup>3</sup>. Во время опыта ее погружают в наполненный водой внутренний калориметрический сосуд (см. рис. 34). Температуру внешнего сосуда поддерживают постоянной. За исключением случаев сжигания в бомбе органических веществ, внутреннюю поверхность ее следует покрывать эмалью, платиной, золотом или другими материалами, предохраняющими сталь от коррозии.

Работающим с калориметрической бомбой рекомендуется ознакомиться с описанием аппаратуры, использованной для определения теплоты сгорания графита в Бюро Стандартов США [57]. В этой работе представляют интерес следующие детали эксперимента: применение устройства для определения небольших

Таблица 7. Уточнение значений теплоты образования  $Al_2O_3$  разными исследователями

Исследователь	Год	$-\Delta H_{298}^\circ$ , ккал	Чистота $Al$ , % (по массе)
Бертло . . . . .	1881	380,2	99,5
Вартенберг и Витцель . . . . .	1919	$396,0 \pm 0,4$	95,0
Моозе и Парр . . . . .	1924	$375,8 \pm 0,2$	98,4
Рот и Мюллер . . . . .	1929	$380,8 \pm 0,4$	99,83
Майкснер и Рот . . . . .	1934	$393,3 \pm 0,4$	99,83
Рот, Вольф и Фритц . . . . .	1940	$402,9 \pm 0,3$	99,9
Шнайдер и Зельта . . . . .	1945	$399,0 \pm 0,24$	99,98
Холли и Хубер . . . . .	1951	$400,29 \pm 0,31$	99,996
Швайдер . . . . .	1954	$400,3 \pm 1,6$	99,99

потерь тепла при сгорании; определение следов окиси углерода, образующейся при сгорании вместе с  $CO_2$ ; использование одинаковых количеств вазелина в каждом опыте для смазывания нарезки бомбы; применение платинового неглубокого тигля (для обеспечения наибольшего контакта с кислородом) с достаточно тонкими стенками (для не слишком большого отвода тепла, выделяющегося при горении угля).

Бомбу для сжигания обычно тарируют по теплоте сжигания чистой бензойной кислоты, хотя предпочтительнее применять электрическую тарировку. Теплота сгорания бензойной кислоты составляет 6315 кал/г, однако это значение может несколько изменяться в зависимости от материала образца. При температуре плавления кислоты 121,8—122,0 °C колебание теплоты сгорания составляет менее 10 кал/г [58]. Янтарную кислоту с теплотой сгорания 3003 кал/г также применяют при тарировании.

Калориметрическую бомбу применяют в основном для сжигания органических соединений, однако ею можно пользоваться при определении теплот образования и сгорания галогенидов, карбидов и сульфидов.

Определение теплот образования окислов металлов рассмотрено в работах [52, 59, 60]. Беккер и Рот для определения теплот сгорания редких металлов применяли микробомбу с водяным эквивалентом ~500 кал/град.

Исследуемые вещества должны быть как можно более чистыми, так как загрязнения могут привести к весьма значительным ошибкам. В табл. 7 приведены данные о теплоте образования  $Al_2O_3$ , полученные в опытах с калориметрической бомбой [60].

Очевидна тенденция к увеличению  $\Delta H_{298}^\circ$  с улучшением экспериментальных методов и чистоты применяемых веществ. Поскольку мы не можем экстраполировать эту величину со сколь-либо приемлемой точностью, то следует разобраться в причинах имеющихся расхождений. Кроме недостаточной чистоты материалов, погрешностей в анализах и недостаточной точности калориметрических измерений, источником ошибок может являться взаимодействие расплавленной окиси алюминия с материалом тигля, а также несоответствие между условиями тарирования и сжигания. В рассматриваемом случае дополнительные неточности возникают и в связи с кристаллографической природой сжигаемого соединения. Ранее считалось, что образуется  $\alpha-Al_2O_3$ . Однако Шнайдер установил, что продуктом является  $\delta-Al_2O_3$ , которая, очевидно, подобна  $\gamma-Al_2O_3$  \*. Рассматривая погрешности, указанные в табл., надо иметь в виду, что исследователи оценивали лишь точность своих измерений и оставляли без внимания другие источники возможных ошибок. При оценке надежности всех термохимических данных это обстоятельство следует всегда учитывать.

\* Клеппа и Июкогава [61] определили теплоты растворения  $\alpha-Al_2O_3$  и метастабильной  $\delta-Al_2O_3$  в расплаве боратов свинца и кадмия при 705 °C и также  $\Delta H_{978} = -2700 \pm 400$  кал для реакции  $(Al_2O_3)_\delta = (Al_2O_3)_\alpha$ .

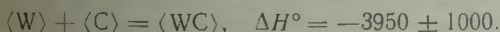
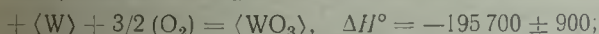
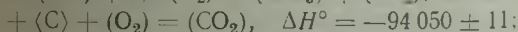
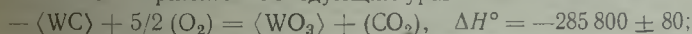
Чистоту материалов не всегда можно точно определить обычными методами химического анализа, а именно анализом вещества в растворе. Например, теплота сгорания цементита, принятая первоначально равной  $-2150$  кал/г, при исследовании образца, из которого были полностью удалены газы [62], оказалась равной  $-2027$  кал/г.

Иногда для инициирования процесса горения приходится добавлять к сравнительно инертным веществам, например карбидам, легко воспламеняющиеся вещества. Для этой цели используют парафин, вазелин и бензойную кислоту. Рот особенно рекомендует применять целлофан. Масса и теплота сгорания такого инициатора, конечно, должны быть точно известны, соответствующий тепловой эффект необходимо учитывать при вычислении результатов. Для каждого нового образца рекомендуется проводить независимое определение теплоты сгорания, поскольку могут иметься некоторые различия. Так, теплота сгорания жидкого парафина составляет  $\sim 11000$ , вазелина  $\sim 11050$ , целлофана  $\sim 3700$  кал/г.

Если в аддитивных расчетах теплот сгорания или теплот образования используют данные для двух или более веществ, то ошибки измерения также аддитивны. Если же теплота сгорания вещества, определяемая этим методом, является малой разностью двух больших величин, то ошибка неизбежно будет большой.

То же самое следует иметь в виду, когда теплота образования таких веществ, как карбид, силицид или фосфид, определяется на основании закона Гесса о постоянстве разности между теплотой сгорания соединения и теплотами сгорания составляющих его элементов. В результате упомянутого сравнительно небольшого уточнения значения теплоты сгорания цементита ( $2150-2027$  кал/г) значение теплоты его образования изменилось от 26 до 3,9 кал/моль.

В работе [63] приведены данные о теплоте образования карбида вольфрама. Закон Гесса был применен к следующим уравнениям:



Теплота сгорания вольфрама была взята из работы Мооза и Парра. Авторы [64] заново определили эту величину. По их данным,  $\Delta H^\circ = -200160 \pm 100$  для реакции  $\langle W \rangle + 3/2 (O_2) = \langle WO_3 \rangle$ , следовательно, реакция  $\langle W \rangle + \langle C \rangle = \langle WC \rangle$  характеризуется  $\Delta H^\circ = -8410 \pm 190$ .

Безусловно, обязательно, чтобы при таких расчетах все реакции исследовались в одном и том же приборе, за исключением тех, данные для которых несомненны (например, реакции образования  $CO_2$ ,  $H_2O$ ). Очевидно, это требует исключительной точности химического анализа и критичного отношения к результатам экспериментов. Так, например, упомянутые выше ошибки обусловлены только наблюдением и не включают каких-либо систематических ошибок, связанных с проводимой реакцией. Возможности таких ошибок следует уделить больше внимания. Необходимо помнить утверждение известного термохимика Уайта, сделанное 60 лет назад [65], что «одного только беглого взгляда почти на любую таблицу калориметрических величин достаточно, чтобы увидеть, что систематические ошибки в калориметрии обычно гораздо больше случайных, и поэтому их следует рассматривать более тщательно».

Систематические ошибки часто обусловлены взаимодействием одного из реагирующих веществ с материалом тигля. Это взаимодействие может привести к образованию флюса из расплавленного металлического оксида и (обычно) кремнийсодержащего огнеупора. Симонсеном [66] было обнаружено взаимодействие между оксидами марганца и кремния. Элементы, обладающие, подобно титану, сильными восстановительными свойствами, могут реагировать с материалом кварцевых тиглей, образуя аморфный монооксид кремния [55]. Во избежание таких побочных реакций следует по возможности пользоваться тиглями из оксидов исследуемого или сходного с ним металла. Если такие тигли окажутся слишком хрупкими, соответствующий материал следует использовать в качестве внутренней футеровки для обычных тиглей [67]. Смесь оксида с крахмальной пастой наносится на поверхность металлического или кварцевого тигля, высуши-

ваются и прокаливается для удаления углеродистого материала. Клемм и Шинк [68] при определении теплоты сгорания галлия покрывали таким способом кварцевые тигли оксидом галлия, а Вартенберг [69] применил алюминиевые тигли, покрытые фтористым магнием, при исследовании реакции между фтористым хромом и магнием. Однако не следует забывать, что даже для огнеупорных оксидов возможно отклонение от стехиометрии, которое становится более значительным с увеличением температуры. Например, в оксиде циркония наблюдается недостаток кислорода при высоких температурах даже при давлении кислорода, равном нескольким атмосферам.

При бурном протекании реакции существует известный риск, что выход продуктов может быть неполным вследствие распыления порошкообразного вещества [67]. В таких случаях рекомендуется пользоваться закрытым тиглем [70], однако при этом период реакции удлиняется и вследствие этого возрастает ошибка измерения.

При исследовании процесса сгорания сульфидов и галогенидов в бомбе Бертело установлено, что продукты реакции никогда не имели постоянного состава [59]. Хлориды давали смесь хлора и хлористого водорода, бромиды — смесь жидкого, растворенного и газообразного брома. В случае иодидов таких осложнений не наблюдалось, однако иодиды были исследованы недостаточно полно. Чтобы избежать осложнений, вызванных образованием в результате реакции смеси веществ, следует при окислении хлоридов вводить в бомбу восстановитель. Обычно для этой цели применяют раствор  $As_2O_3$ ; при этом необходимо следить за тем, чтобы восстановление было полным.

Прямое хлорирование металлов в бомбе при давлении 7—8 ат было проведено Симонсеном [71]. Основная трудность в этом случае заключалась в выборе материала, стойкого к действию хлора при высоких давлениях. Симонсен установил, что при использовании эмалированной стальной бомбы получаются удовлетворительные результаты. Провода были изготовлены из серебра или платины; металл рекомендуется помещать в тигли из окиси магния. После того как ряд материалов оказался непригодным для изоляции электрических проводов, для этой цели были выбраны асбестовые изоляторы, импрегнированные поливинилхлоридом. Клапан, конечно, нельзя было покрыть эмалью, однако Симонсен утверждает, что взаимодействие стали с хлором слишком мало, чтобы как-то влиять на термохимические величины. В ходе опытов наблюдалась некоторая коррозия эмали, обусловленная не действием хлора, а наличием хлористого водорода, образующегося в результате гидролиза после открывания бомбы.

Об успешной разработке калориметрической бомбы для сжигания в атмосфере газообразного фтора сообщается в работе [72]. Бомба изготовлена из никеля, предварительно обработанного фтором, в результате чего внутренняя поверхность бомбы оказывается покрытой стабильной пленкой фторида никеля.

При сжигании нитридов [67] особых затруднений не встречается, поскольку связанный азот полностью переходит в газообразный  $N_2$ . Теплоту образования нитридов легко можно определить как разность между теплотой их сгорания и теплотой сгорания металла.

Теплоты образования некоторых нитридов были определены в результате непосредственного нитрирования в бомбе [73]. Поскольку скорость этих реакций при комнатной температуре очень мала, металлы помещали в платиновый тигель, нагреваемый в небольшой печи сопротивления. Фиксировали количество потребляемой электрической энергии и полученное значение вычитали из измеренного значения количества выделившегося тепла. Хром, марганец, торий, уран и церий почти полностью нитрировались в атмосфере азота в течение 2 мин при 900 °C и 25 ат. Азот очищали, выдерживая его под давлением не менее 6 ч в цилиндре с поглощающей смесью, состоящей из 25 см<sup>3</sup> концентрированного раствора аммиака, 25 см<sup>3</sup> насыщенного раствора карбоната аммония, 50 см<sup>3</sup> воды, 10 г хлористого аммония, 300 г меди и некоторого количества олова.

Некоторые реакции нитрирования могут протекать лишь при добавлении катализатора, поэтому к магнию, например, добавляли окись магния в количестве 25 %. С этой целью пользовались также фтористым натрием.

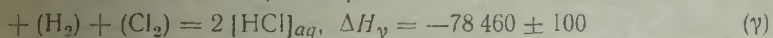
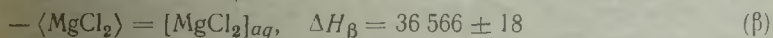
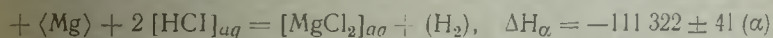
Бомбу использовали для измерения теплоты разложения, например нитрида меди. Прессованную таблетку нитрида меди запаивали в кварцевую ампулу.

которую помещали на таблетку бензойной кислоты, воспламеняемую обычным способом. Теплота сгорания была достаточной для полного разложения нитрида, причем разрушения кварцевой ампулы при этом не происходило. Теплоту разложения определяли по разности измеренного теплового эффекта и теплоты сгорания бензойной кислоты. При разложении нитрида кадмия таким способом кварцевая ампула почти всегда разрушалась, поэтому стали применять электрический нагрев этого нитрида, пользуясь платиновой проволокой.

*Теплоты растворения.* Измерение теплот растворения веществ в водных растворителях при комнатной температуре является относительно простым. Полученные данные с помощью закона Гесса о постоянстве сумм тепла могут быть использованы для вычисления теплот образования или теплот реакций, которые трудно определить непосредственно. Так, например, теплоту образования гидратированного сульфата меди  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  из безводной соли и воды можно считать, определив теплоты растворения этих двух солей в воде. Теплоты образования многих многих металлических соединений были определены этим методом, описанным в работах Томсена около 100 лет назад [75].

Строго говоря, термин «растворение» следовало бы применять к процессу образования однородной гомогенной фазы из двух или более веществ. В термодинамике этот термин употребляется и при описании реакций, в ходе которых образуется вторая фаза — газообразная или твердая.

Рассмотрим определение теплоты образования хлористого магния при воздействии на магниевую соляную кислоту (значения теплот растворения приводятся вместе с соответствующей реакцией) [76]:



Данный метод применим, если сходны процессы растворения всех исследуемых веществ и одинаково конечное состояние различных растворов. В соответствии с реакцией (β) хлористый магниевый должен быть растворен в соляной кислоте, концентрация которой определяется по окончании реакции (α). Аналогично хлористый водород, образовавшийся в результате газовой реакции (γ), должен при растворении дать соляную кислоту той же концентрации, что и в начале реакции (α).

Никаких побочных реакций, кроме рассмотренных, при этом происходить не должно; учитывая это обстоятельство, необходимо очень внимательно относиться к выбору растворителя. Если, например, в процессе растворения образуется водород, он должен полностью либо выделяться в газообразной форме, либо окисляться соответствующим окислителем; иначе результаты будут неопределенными. Растворение не должно происходить слишком медленно или быстро.

Для выполнения указанных требований необходимо внимательно относиться к некоторым деталям эксперимента. В табл. 8 приведен ряд растворителей, которые пригодны как для перечисленных соединений, так и для составляющих их элементов. Широко применяют соляную кислоту различных концентраций. Она пригодна для растворения многих металлов, интерметаллических соединений, хлоридов, окислов, нитридов, а также сульфидов. Для растворения сульфидов кислота должна быть насыщена сероводородом, чтобы исключить поправку на добавочные тепловые эффекты, вызываемые образованием и растворением этого газа. Иодиды также можно растворять в соляной кислоте [77] небольшой (0,05 н.) концентрации, сделав допущение, что природа аниона не важна и теплота образования иодидов может быть выражена разностью между теплотой растворения иодида и теплотой растворения соответствующего металла в данном растворителе.

При калориметрических расчетах растворов часто используют значения теплот образования галогеноводородных кислот (табл. 9).

Ионы металлов с большим положительным электрическим зарядом (и потому нерастворимые в соляной кислоте) следует подвергать окислению соответствующими окислителями в калориметре. Азотную кислоту использовать нельзя, по-

Т а б л и ц а 8. Водные растворители для calorиметрических исследований

Состав растворителя	Примеры применения	Примечание
HCl : H <sub>2</sub> O = 1 : 500 до 1 : 1000 (- 0,05 н.)	Mg, редкоземельные металлы, их хлориды и водороды	Концентрация HCl должна постоянно возрастать в ходе растворения [77]
HCl : H <sub>2</sub> O = 1 : 53,5 (1 н.)	Mg, MgO, MgCl <sub>2</sub> , Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> , Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	[76]
HCl : H <sub>2</sub> O = 1 : 18 до 1 : 25 (~ 2,5 н.)	ZnO, ZnCO <sub>3</sub> , CaSiO <sub>3</sub> , CaCO <sub>3</sub> , Ca	При 50 °C [81]
HCl : H <sub>2</sub> O = 1 : 8,8 (~ 5 н.)	Ca—Zn, Ce—Mg, Ce <sub>3</sub> Al	При частичном покрытии парафином
	Mg <sub>3</sub> N <sub>2</sub> , LaN, CeN, CrN	[80]
	MgS, CaS	[82]
	Mg, Ca, Na, Cd, Al, MgCd, CoAl	Растворы, насыщенные водородом [83]
	CaAl <sub>3</sub> , CeAl <sub>4</sub> , Na—Hg, FeAl <sub>3</sub> , La—Mg	Ускоряется в присутствии PtCl <sub>2</sub> или PtCl <sub>3</sub> [80, 84]
	Оксиды железа	При 100 °C: железо, смешанное с порошком платины [85]
70 HCl : H <sub>2</sub> O = 1 : 3,1 до 1 : 4 (~ 10 н.)	Оксиды железа, MnO, MnCO <sub>3</sub>	[86]
Смесь 20 %-ных растворов HCl и HF	CaO, CaSiO <sub>3</sub> , SiO <sub>2</sub> , FeO, Fe <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> , шлаки	При 77 °C [87]
40 %-ный раствор HF	Силикаты алюминия	[149]
30 %-ная HCl : ICl <sub>3</sub> : I <sub>2</sub> = 10 : 10 : 1,5 (по массе)	AuSn, AuSb <sub>2</sub>	При 90 °C [88]
Br <sub>2</sub> : KBr : H <sub>2</sub> O = 2 : 1 : 2 (по массе)	Cu—Cd, Cu <sub>3</sub> Sn, Au—Zn, Au—Sn, FeBr <sub>3</sub>	[79, 88]
Br <sub>2</sub> : HBr : H <sub>2</sub> O = 2 : 1 : 2 (по массе)	FeI <sub>2</sub> , Ga, галогениды Ga	[79, 88]
10 г FeCl <sub>3</sub> + 20 см <sup>3</sup> HCl (конц.) + 30 см <sup>3</sup> раствора № 12	AuSn, AuSb <sub>2</sub>	[79, 88]
25 г KI + 12,5 г I <sub>2</sub> на 1 л H <sub>2</sub> O	Cu <sub>3</sub> Sb, Cd—Sb	[84]
35 г I <sub>2</sub> + 1 litre 90 % C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH + HCl	Fe <sub>3</sub> C	[89]
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> : H <sub>2</sub> O = 1 : 50 (2 н.) до 1 : 105 (1 н.)	Fe <sub>3</sub> C	[89]
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> : H <sub>2</sub> O = 1 : 4 (12,5 н.)	Fe <sub>2</sub> O, Mn, MnO	При 30 °C [83]
1 н. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + KI	BeS	[76]
2 н. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + Fe(NH <sub>4</sub> )(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	Mn <sub>3</sub> O <sub>5</sub>	[76]
3/4 н. Na <sub>2</sub> S	Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , MnO <sub>2</sub>	[90]
KOH : H <sub>2</sub> O = 1 : 272 (0,2 н.)	Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	[90]
	Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> , KAl(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	[91]

Т а б л и ц а 9. Теплоты образования галогенидов водорода в водном растворе при 25 °С, кал/моль

N *	Теплота образования, кал/моль			
	[HF] <sub>ж</sub>	[HCl] <sub>ж</sub>	[HBr] <sub>ж</sub>	[HI] <sub>ж</sub>
10	-76,235	-38,556	-27,953	-12,335
50	-76,316	-39,521	-28,719	-12,956
100	-76,340	-39,657	-28,815	-13,014
200	-76,358	-39,740	-28,874	-13,048
500	-76,423	-39,812	-28,926	-13,082
1000	-76,531	-39,850	-28,958	-13,106
5000	-77,14	-39,905	-29,006	-13,149
∞	-79,50	-39,952	-29,05	-13,19
Газ	-64,8	-22,062	-8,70	+6,33

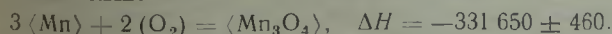
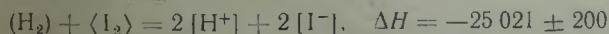
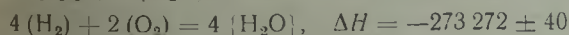
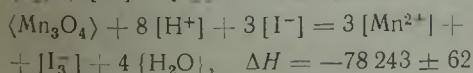
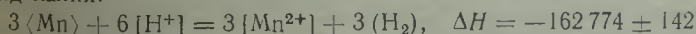
\* N — число молей H<sub>2</sub>O на один моль раствора.

сколько она является неподходящим растворителем при калориметрических исследованиях [78].

Достаточно широко применяют растворители, содержащие в качестве окислителя бром (например, растворитель Гершковича [79]). Однако этими растворителями следует пользоваться с осторожностью, так как они чувствительны к колебаниям концентрации и даже к количеству раствора, а скорость растворения при переходе от одного металла к другому изменяется в широких пределах.

Дополнительное осложнение может быть иногда вызвано некоторым взаимодействием металлов (например, в интерметаллическом соединении) при их одновременном растворении. Такое взаимодействие исключается при раздельном растворении этих металлов.

Серную кислоту применяют реже, чем соляную или бром- и бромидсодержащие соединения. Однако она пригодна для растворения сульфида бериллия (при 80 °С) и окислов марганца. В последнем случае кислоту смешивают с нодидом калия и железоммонийными квасцами [92]; вычисление теплоты образования окисла оказалось достаточно сложным, как можно видеть из примера растворения марганца и окиси—закиси марганца в 1 н. растворе серной кислоты, содержащем нодид калия:



Правильность такого механизма растворения следует, конечно, подтверждать аналитически. Тепловой эффект каждой стадии необходимо определять отдельно, а возникающие при этом погрешности суммировать.

Невозможно с уверенностью предсказать пригодность того или иного растворителя для исследуемого соединения. При выборе растворителя можно воспользоваться данными, приведенными в табл. 8, но для проверки его применимости необходимы предварительные эксперименты. Только на их основании допустимо сделать выводы о необходимости каких-либо изменений в составе или о полной непригодности растворителя.

При растворении соединения часто оказывается, что один из его компонентов растворяется слишком медленно или слишком быстро по сравнению с другими. Такого различия следует по возможности избегать.

Скорость растворения можно увеличить применением порошкообразного материала с возможно более мелким размером частиц, повысив температуру процесса растворения или же более энергичным перемешиванием. Например, растворение силикатов происходит крайне медленно даже в плавиковой кислоте. Поэтому Нойманн [49] растирал алюмосиликаты в агатовой ступке в течение 100 ч, отделяя крупные частицы посредством седиментации, и повторял этот процесс пока не получил образцы с частицами диаметром  $< 0,1$  мкм. Однако при очень малой величине частиц приходится учитывать влияние поверхностной энергии. В работе [93] показано, что влияние поверхностной энергии становится заметным при диаметре частиц  $\sim 10^{-4}$  см. Окись магния ( $MgO$ ), полученная из  $Mg(OH)_2$  при 1000 и 300 °C соответственно, различается по энтальпии при комнатной температуре на 888 кал/моль; порошок ее, полученный при 300 °C, состоит из очень мелких частиц и близок к коллоидам.

Для ускорения процесса растворения металлов и сплавов в соляной кислоте применяют платинохлористоводородную кислоту ( $H_2PtCl_6$ ) [95]. Теплота отложения платины в соответствии с реакцией  $H_2 + PtCl_6^{2-} = Pt + 2H^+ + 4Cl^-$  была определена равной  $-0,21 \pm 0,01$  кал/мг.

Уменьшения скорости растворения можно достичь, снижая скорость покрытия исследуемых образцов инертным веществом, которое более или менее непроницаемо для растворителя.

Чтобы уменьшить интенсивность растворения магния в соляной кислоте Билтц и Хогорст [96] предложили покрывать образцы металла коллоидом. Кальций покрывали парафином, причем небольшая часть поверхности оставалась непокрытой. Натрий погружали в жидкий парафин, который образует покрытие, обуславливающее медленное протекание реакции.

В некоторых случаях применялись неводные растворы. Краус и Риддерхоф измеряли теплоты растворения различных соединений (например,  $Na_2Te$ ) в жидком аммиаке при температуре его кипения ( $-33,4$  °C). Аммиак, улетучивающийся в результате экзотермических реакций, абсорбировали водой, взвешивали и по теплоте его испарения рассчитывали теплоту реакции.

Ртуть часто применяют как растворитель сплавов. Теплоты растворения металлов в ртути значительно меньше, чем в водных растворах. Поэтому погрешность определения разности теплот при растворении металлов в ртути будет меньше, чем при растворении тех же металлов в водных растворах.

Использование ртути в качестве растворителя для сплавов было впервые предложено Тейлером [98], который растворял в ней сплавы свинца с оловом, висмутом и цинком, а также сплавы цинка с оловом и ртутью. Наиболее благоприятные условия достигаются, когда ртуть входит в качестве одной из составных частей в сплав, и поэтому метод растворения в ртути часто применяют в амальгамах [99]. Теплоты растворения ряда металлов подгрупп В периодической системы определял Клеппа [100] калориметрическими методами при 150 °C в довольно широком интервале концентраций. Теплоты разбавления жидких амальгам были систематически исследованы в работе [101].

Для определения теплот растворения наиболее часто применяют либо ледяной калориметр, который особенно удобен для изучения процессов медленного растворения, либо один из простых изопериболических калориметров. Последний состоит из сосуда Дьюара, содержащего растворитель, мешалки, термометра и приспособления для введения растворяемого вещества. В некоторых случаях, например во избежание окисления воздухом, испытуемое вещество должно находиться в запаянной ампуле. Свободное пространство в такой ампуле должно быть возможно меньшим или же ампула должна быть вакуумирована; в противном случае выходящий при ее вскрытии воздух может вызвать потерю теплоты в результате испарения растворителя; испарение увеличивается, если при растворении выделяется газ. Необходимую поправку устанавливают, пропуская сухой воздух через раствор, определяя понижение температуры на единицу объема воздуха.

Теплота, выделяющаяся в результате перемешивания, не влияет на результаты изопериболической калориметрии, если скорость перемешивания в ходе



опыта такая же, как и при тарировке. То же относится и к обычному испарению калориметрической жидкости.

Перемешивание должно быть достаточно быстрым во избежание резкой вогнутости кривой охлаждения вследствие запаздывания распространения в калориметрической жидкости теплоты, выделенной при реакции. Возможность наблюдения этого явления зависит главным образом от положения термометра (в некоторых калориметрах термометр следует при проверке эффективности перемешивания помещать совсем близко к реакционному сосуду). При запаздывании в распределении теплоты по калори-

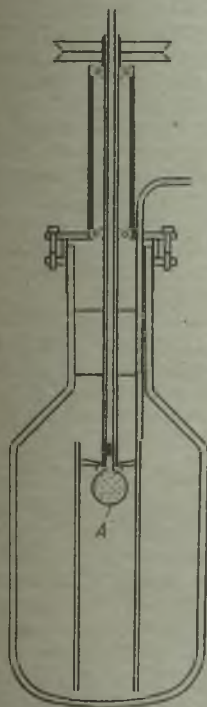


Рис. 37. Калориметр для определения теплот растворения

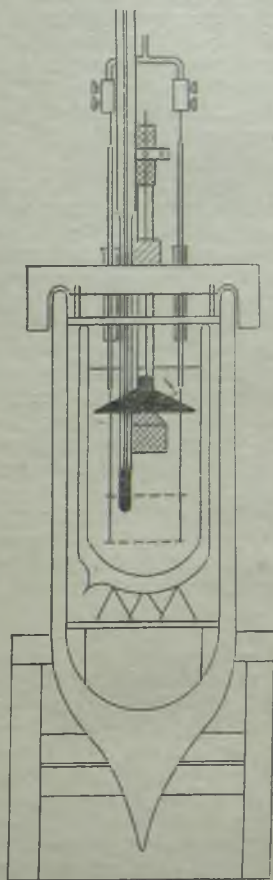


Рис. 38. Калориметр Бильяца для определения теплот растворения

метру наблюдается резкое уменьшение температуры от максимума еще до начала процесса нормального ньютоновского охлаждения, поэтому поправка к такой кривой охлаждения является неточной.

Калориметр для определения теплот растворения окислов, сульфатов, нитратов и галогенидов рассмотрен в работе [102]. Сосуд Дьюара (рис. 37) емкостью  $\sim 2,5$  л погружается в масло, температуру которого поддерживают равной  $25 \pm 0,01$  °С. Интенсивным перемешиванием ускоряют растворение труднорастворимых веществ, таких, например, как гипс. Изменения температуры измеряются специально сконструированным термометром сопротивления. Металлические детали для предохранения от действия кислот покрывают бакелитовым лаком. Образец вводят в тонкостенную стеклянную ампулу А, припаянную к концу стеклянной трубки, которая проходит через полый стержень мешалки. В нужный момент в результате резкого рывка вверх ампулу разбивают о зубцы, прикрепленные к лопалям мешалки.

В своих обширных исследованиях по теплотам растворения интерметаллических соединений Бильцц использовал непосеребренные сосуды Дьюара. Это позволило ему непосредственно наблюдать за ходом растворения. Диаметр внутреннего сосуда калориметра (рис. 38) равен 90 мм, а высота 240 мм [96]. Мешалка изготовлена из платины, а исследуемое вещество помещается в специальный сосуд из платиновой сетки с платиновой крышкой. Для обеспечения полного теплообмена между выделяющимися газами и раствором над сосудом устанавливается двойной платиновый зонтик. Пузырьки газа собираются под нижней колоколообразной частью, проходят через отверстие в центре и расходятся вокруг верхней его части (как показано стрелкой на рис. 38). Это простое приспособление, впервые предложенное Ричардсом и Берджемсом, оказалось весьма удачным. Вследствие низкого значения удельной теплоемкости газов нет необходимости использовать более сложные теплообменники.

Теплоты образования сплавов можно определить непосредственно, используя калориметр дифференциального растворения [95] для изучения сплавов Mg—Cd. Образцы сплавов и эквивалентных смесей составляющих элементов одновременно растворяли в одинаковых количествах соляной кислоты в двух аналогичных сосудах. Разность температур между двумя сосудами фиксировали 25 медь-константановыми термopами, соединенными в термобатарею и связанными с гальванометром. Разность теплот растворения определяли, измеряя количество электроэнергии, подведенной к одному из сосудов для того, чтобы уравнять температуру обоих сосудов. Калориметрические сосуды Дьюара были погружены в термостат с температурой  $25 \pm 0,003$  °C. В каждом сосуде имелась мешалка, нагреватель и реакционная камера из тантала. Оборудование было достаточно чувствительным для обнаружения изменения дифференциальной теплоты растворения в 0,005 кал; величина последней в зависимости от количества исследуемого образца изменялась от 0,9 до 4,2 кал. Суммарная теплота, выделяемая в калориметре, составляла от 100 до 200 кал. Учитывались возможные ошибки, связанные с применением ускорения и с потерями тепла при выходе водорода. Было установлено, что наиболее существенными являются систематические ошибки, возникающие в основном при взвешивании образцов. В самом худшем случае ошибка в 0,1 мг в весе магния приводила к ошибке в 450 кал при подсчете теплоты образования сплава.

Для измерения теплоты растворения в ртути Тэйлер [98] применял прибор в форме двух concentрических пробирок, соединенных сверху. Этот сосуд, вмещавший от 300 до 500 г ртути, покрывался серебром для уменьшения излучения и устанавливался в горлышке более широкого стеклянного сосуда. Ричардс и Форбс [101] разработали калориметр для измерения теплот разбавления амальгам.

Калориметр (рис. 39) для растворения силикатов и шлаков был сконструирован Ротом и Тройчем [87], применявшими в качестве растворителя смесь соляной и плавиковой кислот при 77 °C. Было обнаружено, что серебро высшей степени чистоты не подвергается действию кислот, поэтому вместо платины при конструировании прибора были использованы чистое серебро, золото, резина и янтарь. Для уменьшения инерционности термометр Бекмана помещают в чехол, наполненный ртутью. По возможности сосуд для растворения следует изготавливать из платины, так как он не требует такой исключительной осторожности в выборе растворителя и проще в обращении, чем сосуды, изготовленные из других материалов. Все стеклянные поверхности, которые могут подвергнуться действию паров фторидов необходимо покрыть парафином.

Высокоточная калориметрия с применением растворов плавиковой кислоты была разработана Торресом и Сахамой [103]. Полученные ими результаты, однако, не оказались абсолютно достоверными, и поэтому были начаты поиски более подходящего растворителя. Клеппа, Йококава, Хольм и Навроцкий [104—107] впервые заменили водный раствор кислоты, обычно применяющийся в калориметрии, на расплавленные окислы. Такая замена, конечно, требует применения высокотемпературных калориметров, работающих при  $t \geq 700$  °C. Ввиду того что при этих температурах окислы растворяются в окисных расплавах с малой скоростью, в работе был применен чувствительный двойной микрокалориметр Кальве (рис. 40). Порошкообразный образец с размером частиц 150—250 меш находится в платиновой чашечке, подвешенной за конец манипуляторной трубки из кремне-

и помещенной в нескольких миллиметрах над поверхностью растворителя, выходящего в золотом цилиндрическом тигле высотой 7,5 см и наружным диаметром 17 мм. Для инициирования реакции чашечку погружают в расплав и затем перемещают вверх и вниз. После каждого такого цикла перемешивания, включающего определенное число перемещений, чашечку возвращают в исходное положение. Тепловой эффект

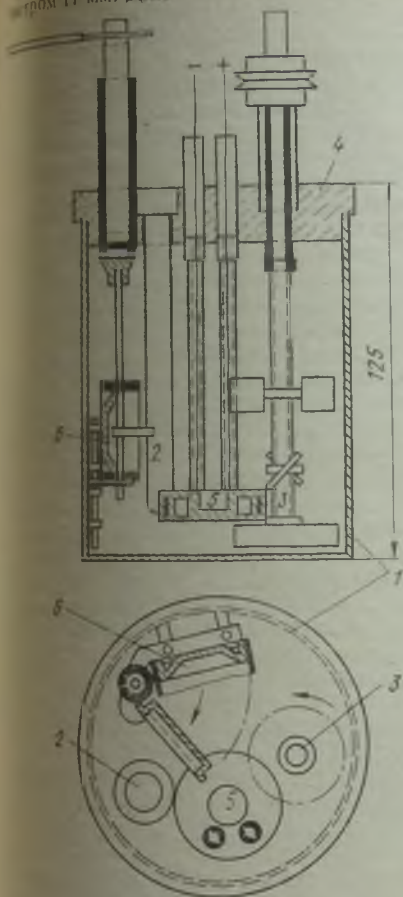


Рис. 39. Калориметр для растворения веществ в фосфорной кислоте:

1 — серебряная емкость; 2 — платиновая (или золотая) оболочка термометра; 3 — мешалка из золота на стеклянном стержне; 4 — янтарная крышка; 5 — нагревательный элемент, находящийся в контейнере из золота и изолированный шелком и резиной; 6 — устройство для добавления веществ в раствор

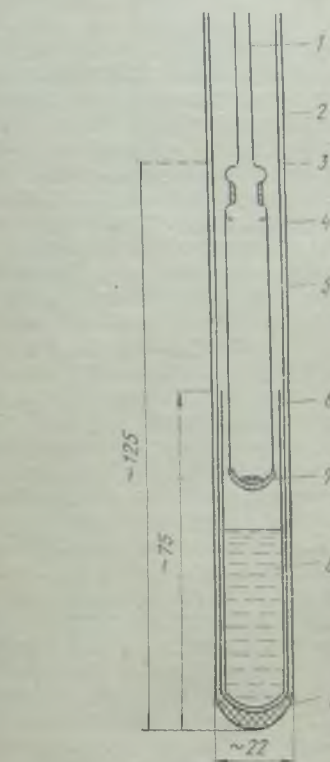


Рис. 40. Калориметр Кальево:

1 — полая кварцевая трубка для манипулятора; 2 — кварцевая защитная оболочка; 3 — верхний уровень калориметра; 4 — внешняя кварцевая футеровка; 5 — кварцевый тигель; 6 — золотой тигель; 7 — платиновая чашечка для образцов; 8 — растворитель; 9 — теплоизолятор

каждого цикла учитывается при введении поправки к фиксируемой величине теплоты растворения.

Трудности, возникающие при проведении вышеописанной операции, большей частью удается преодолеть путем подбора наилучшего растворителя. Клеппа и его сотрудники исследовали различные жидкие растворители, такие как пентаокись ванадия, бораты свинца и молибдаты натрия. Для системы  $PbO-V_2O_5$  было выбрано молярное отношение 2 : 1, а для системы  $Na_2O-MoO_3$  3 : 4. Среди других веществ были исследованы силикаты алюминия [105], многие шпинели [106] и некоторые вольфраматы [107].

Вследствие очень малых скоростей растворения при 700 °C соединений, содержащих окись хрома, Мюллер и Клеппа [108], исследуя хромитные шпинели,

повысили температуру калориметра до 900 °С, заменив в силу необходимости контейнер из золота платиновым.

**Энтальпия.** Теплоемкости обычно определяют по изменениям энтальпии с увеличением температур от комнатной до более высоких. Для этой цели применяют изопериболические или изотермические калориметры. Вещество нагревают до желаемой температуры, а затем вводят в калориметр, в котором и измеряется тепловой эффект; такой метод называют «методом погружения».

Изопериболические калориметры принципиально ничем не отличаются от калориметров, применяемых при сжигании веществ или калориметрировании растворов. Некоторые калориметры специально предназначены для измерения энтальпии.

Иногда бывает необходимо нагревать вещество в специальном сосуде, чтобы предохранить его от окисления или разложения, а также в тех случаях, когда оно является порошкообразным либо жидким. Нагретый образец погружают в калориметрическую жидкость (воду, анилин, парафиновое масло) или помещают в металлический сосуд, погруженный в воду. В случае погружения образца возможная погрешность есть следствие испарения или разбрызгивания жидкости. При использовании металлического сосуда замедляется теплообмен, следовательно, увеличивается погрешность определения повышения температуры. Иногда исследуемый образец погружают во внутренний сосуд, а жидкость приводится в непосредственное соприкосновение с ним после того, как рассеется главная часть тепла. Это уменьшает продолжительность периода теплообмена.

Обери и Гриффитс [109] вводили исследуемый образец в массивный внутренний сосуд, который оставался закрытым до тех пор, пока исследуемый образец не отдавал большую часть своего тепла. Вслед за этим пускали воду из калориметра, что ускоряло распространение тепла по всему калориметру. Для этих опытов применялся калориметр очень больших размеров, и теплота металлических образцов массой от 1,8 до 4 кг рассеивалась в 28 л воды. Вследствие большого размера калориметра ошибка уменьшалась, однако она все же оставалась значительной главным образом вследствие трудности обращения с этим прибором.

Рог и Бертрам применили экзетическую смесь азотнокислых натрия и калия ( $t_{пл} = 210$  °С) для поглощения тепла, выделяемого образцом. При этом смесь расплавлялась, а горячий образец как бы впалялся в нее.

Для некоторых целей ряд авторов предпочитают применять приборы, в которых калориметр является целиком металлическим, т. е. совсем не содержит жидкости. Один из них (рис. 41) был сконструирован Егером и Розенбомом [110]. Сосуд Дьюара 1 установлен в термостате 4. Внутри сосуда помещается изолированный от него слоем войлока алюминиевый блок 2 массой 6 кг, подвешенный на шелковых шнурах. Нагретый образец сбрасывается в углубление 3, подъем температуры измеряется 36 термопарами, соединенными в термобатарею. Этот калориметр был использован для исследования ряда металлов и интерметаллических соединений. В работе [111] приведено подробное описание способа вычисления поправок.

Главным недостатком калориметров этого типа является то, что тепло не распространяется достаточно быстро по всей калориметрической среде, как это имеет место при усиленной конвекции. Меньшая скорость распространения тепла теплопроводностью приводит к неравномерному распределению температуры. Можно, конечно, экстраполировать часть кривой зависимости температуры от времени, характеризующую охлаждение в соответствии с законом Ньютона, чтобы получить исправленную величину максимальной температуры, но такая экстраполяция может привести к ошибкам. Указанное затруднение в значительной степени устраняется расположением последовательно соединенных термопар во всех частях блока.

Необходимость применения движущейся печи исключается в конструкции, представленной на рис. 42 [113]. Печь 1 и калориметр 2 отделены друг от друга охлаждаемой водой крышкой 3, за исключением того момента, когда исследуемое тело сбрасывается из печи в калориметр. Таким образом, теплообмен между печью и калориметром отсутствует даже при температуре в печи 1500 °С. Калориметр — позолоченный медный цилиндр диаметром 12,6 и высотой 20,3 см — погружен в масло с температурой 25,00 °С. Начальную температуру образца измеряют термо-

тарой Pt/Pt—Rh, а изменения температуры в калориметре — термометром сопротивления. В центральной трубке поддерживается атмосфера углекислого газа. Когда реакция с окружающим газом не происходит, нагревать образец в сосуде не обязательно; однако во многих случаях это необходимо, в частности при плавлении вещества. В последнем случае наиболее удобны стекло и кварц, так как изготовленный из них сосуд легко можно запаять. Энтальпию таких материалов всегда следует определять точно, так как она может изменяться при небольших изменениях состава. Данными, приведенными в литературе, не следует пользо-

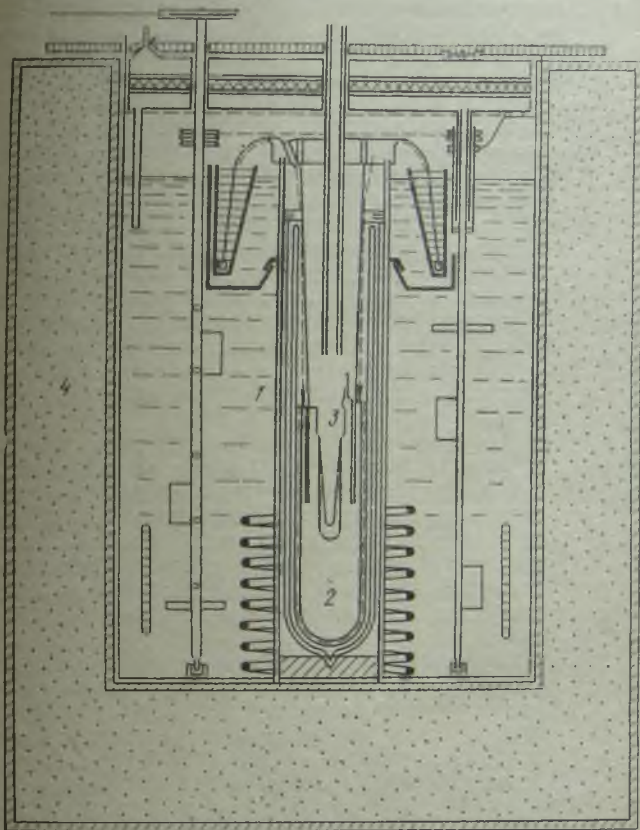


Рис. 41. Калориметр Егера с алюминиевым блоком

ваться без проверки. Железный сосуд можно использовать при  $t \leq 500^\circ\text{C}$ ; его энтальпию также необходимо уточнить. Часто применяют платину, а иногда — за неимением других материалов — графит. Определяя энтальпию при  $t \leq 900^\circ\text{C}$  в случае сильных восстановителей, таких как магний, авторы пользовались железным тиглем, помещенным в кварцевую трубку.

Большинство результатов, полученных до настоящего времени с помощью калориметрии погружения, относится к температурам, не превышающим  $1800\text{ K}$  — максимальную температуру в платиновой печи сопротивления. При более высоких температурах основными становятся две проблемы: реакционная способность образцов, а также достижение и поддержание высоких температур. В некоторой мере эти проблемы были рассмотрены в работах Чеховского [115] и Березина [116] с сопр. по твердому и жидкому молибдену при температурах до  $3000\text{ K}$ .

Использованный ими аппарат состоит из двух основных частей: изопериметрического блочного калориметра и печи, в которой образец поднимается и нагрева-

еся. Камера печи объемом ~13 л изготовлена из цельнотянутой медной трубки. Съемный фланец из латуни соединяет две медные втулки, в которых укреплены кварцевая призма и смотровое стекло; передвижной металлический экран защищает их от возможного облучения и отложения продуктов сублимации. Через призму наблюдают за нитевым пирометром, фиксирующим температуру образца. Образец, обработанный на токарном станке, закрепляют в индукторе так, чтобы модель черного тела, используемого для сравнения с образцом при измерении температуры, была в вертикальном положении. При оценке температуры образца учитывались погрешности, обусловленные абсорбцией в призме и недостатками модели черного тела.

Измерения энтальпии жидкого молибдена [116] затруднены, поскольку невозможно смоделировать условия, необходимые для черного тела, и нет достоверных значений спектрального эмиссионного коэффициента. Поэтому определялась температура свечения для точки плавления молибдена, находящегося в двух фазовых состояниях в течение некоторого времени. Экспериментальную величину температуры свечения в точке плавления совместно с соответствующей истинной температурой 2890 К использовали для расчета спектрального коэффициента эмиссии жидкого молибдена при температуре плавления. Для твердых образцов было получено температурное распределение с несущественной неоднородностью. Было высказано оправданное предположение о том, что поведение образцов расплавленных металлов близко к изотермическому вследствие интенсивного электромагнитного перемешивания расплава.

Под проволоочной спиралью печи расположен подвижной диск из нержавеющей стали, охлаждаемый водой. В прорези диска помещается толстый медный поддон, предназначенный для улавливания частиц образца, по какой-либо причине падающих со спирали. Диск и поддон также защищают калориметр от излучения, идущего от образца. Нижний фланец камеры печи, через который проходят провода к термометрам сопротивления, защищен экраном из нержавеющей стали толщиной 0,1 мм.

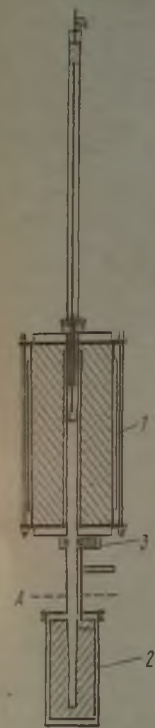


Рис. 42. Калориметр Соутарда с нагревательной печью (А — уровень масла)

Перед началом каждого эксперимента образец помещается в индуктор, где он удерживается с помощью манипулятора. После создания в аппарате требуемого вакуума или давления аргона измеряют термометрами сопротивления изменения температуры калориметра в течение 15—20 мин. Затем включают генератор, образец оказывается подвешенным в индукторе, а манипулятор удаляют. Температуру образца контролируют по мощности, подаваемой на индуктор. Термическое равновесие достигается через 1—2 мин. После измерений температуры поднимают решетку и крышку с помощью манипулятора и рычага внутри камеры, диск удаляется из-под индуктора, и образец падает в калориметр. Условия экспериментов всегда выбирают с целью уменьшения поправки на перенос тепла между блоком калориметра и окружающей оболочкой. Для предотвращения разбрызгивания жидких образцов при их соприкосновении с дном приемника последний снабжен плотно входящей в него спиралью из медной проволоки диаметром 3 мм. Расстояние между дном приемника и нижним краем вкладыша составляет 10 мм, а высота вкладыша — около одной трети глубины приемника.

*Прочие методы.* Теплоты образования соединений большей частью были определены с применением закона Гесса. Непосредственным калориметрированием реакции легко можно определить теплоты образования различных соединений, за исключением окислов. Реакцию взаимодействия порошков железа и серы часто демонстрируют в лекциях по химии. Эта реакция была использована для исследований в калориметрической бомбе, например в работе [89]. Цоймер и Рот [117] применили микробомбу как обычный водяной калориметр, пользуясь термометром Бекмана. Стехиометрическую смесь порошков железа и серы помещали в желез-

Тигель, футерованный железным порошком. Тигель был покрыт тонкой слюдой для предотвращения рассеивания порошка; снизу помещали другой листок слюды для уменьшения теплопотерь в ходе реакции. Чтобы достичь лучшего распределения тепла, бомбу перед реакцией вакуумировали, а сразу же после нее заполняли азотом.

Таким образом, и в настоящее время широка область для применения довольно простых методов, обеспечивающих приемлемую точность [118].

Образование молибдатов и вольфраматов щелочноземельных металлов из соответствующих оксидов — чрезвычайно активный экзотермический процесс, поэтому прессованием эквимолекулярной смеси оксидов бария и молибдена была изготовлена цилиндрическая таблетка диаметром 14,4 и длиной 11 мм. Реакция горения таблетки в газовом пламени с малым содержанием кислорода в атмосфере воздуха протекает быстро. Без дополнительного подвода энергии образуется промежуточная жидкая фаза  $\text{MoO}_3$  с повышением температуры, регистрируемой цифровым вольтметром, до  $1073^\circ\text{C}$ . Средняя теплоемкость смеси ( $\text{BaO} + \text{MoO}_3$ ) в интервале  $300 - 1350\text{ K}$  составляет  $37,3\text{ кал}/(\text{K} \cdot \text{моль})$ . Если не учитывать тепла, выделяемого таблеткой в окружающее пространство, то наблюдаемое увеличение температуры соответствует теплоте реакции, равной около  $-40\text{ ккал}/\text{моль BaMoO}_4$ . Значение теплоты образования этого соединения, полученное с помощью второго закона, равно  $-49,8\text{ ккал}/\text{моль}$ . Поскольку мы считаем, что в экспериментах такого типа выделяется  $\sim 80\%$  общей теплоты реакции, то совпадение оценочной величины  $-50\text{ ккал}/\text{моль}$  с экспериментальным значением следует признать удовлетворительным, хотя тот факт, что расхождение столь мало, может оказаться случайным.

Если теплота экзотермической реакции имеет меньшее значение, следовательно, выделяется с меньшей скоростью, то в этом случае может оказаться целесообразной установка в калориметре небольшой электрической печи, нагревающей порошкообразную смесь до температуры, близкой к температуре плавления одного из компонентов; при этом необходимо точно измерять расход электрической энергии. Калориметр, примененный Цоймером и Ротом [117] для синтеза сульфида серебра, показан на рис. 43. Опыты проводились при  $90^\circ\text{C}$ . Полнота реакции зависит от размера частиц порошка, что было установлено в предварительных опытах. Порошкообразную смесь в стеклянной трубке 1 нагревали спиралью 5, пока быстрый подъем температуры, измеряемой термпарой 2, не указывал на начало реакции. Когда температура начинала падать, кран 4 открывали для доступа в сосуд 3 воды, что обеспечивало более быстрое распространение тепла.

В том случае, когда температура плавления более легкоплавкого элемента выше, чем температура плавления серы, температура самопроизвольной реакции будет соответственно выше и конструкция должна быть более сложной, особенно это относится к печи внутри калориметра. Кубашевский и Денч [119] разработали устройство, представленное на рис. 44, для исследования теплот образования алюминидов переходных металлов.

Для большей концентрации теплоты таблетка 1 из порошкообразного металла и алюминия была подвешена в небольшой печи 2 из молибденовой проволоки, окруженной десятью защитными экранами 3 из никелевой фольги толщиной  $0,03\text{ мм}$ . Они помещались в алюминиевый блок 4, имеющий отверстия для выхода газов 5 и подвешенный в вакуумном латунном контейнере 6, который в свою очередь находился в термостате при  $25^\circ\text{C}$ . Десять термпар  $\text{Cu}-\text{Eureka}$ , соединенных в батарею своими горячими спаями 7, были присоединены к соответствующим точкам на поверхности алюминиевого блока, а холодными спаями к латунному блоку 8. Латунный контейнер может быть вакуумирован через патрубок 9; вместо обычного впуска инертного газа для более быстрого распределения тепла был применен новый прием. Электрическая печь нагревалась до тех пор, пока не начиналось быстрое сплавление, а приложенная электрическая энергия измерялась счетчиком с точностью  $\pm 0,2\%$ . Когда температура калориметра снова становилась равной  $25^\circ\text{C}$ , в печь подавалось такое количество электрической энергии, которое позволяло нагреть блок калориметра до максимальной температуры. Количество энергии, выделившееся в результате реакции, определяется разностью между поглощенной электрической энергией в ходе опыта и расходом энергии при тарировке. В этом случае отпадает необходимость в построении кривой охлажде-

ния, а физические ошибки связаны только с точностью применяемого электросчетчика. Также нет необходимости знать величину водяного эквивалента калориметра. Если температура таблетки поднимается выше температуры плавления образующегося сплава, таблетки необходимо помещать в какую-либо емкость, например молибденовый тигель [120]. Попытка провести реакцию смесей переходных металлов с кремнием в рассмотренном калориметре оказалась неудачной. Для протекания реакции необходимо, чтобы по меньшей мере одна из эвтектических температур была  $< 1100^\circ\text{C}$ .

Ольсен [121] разработал метод определения теплот образования силицидов, алюминидов и других сплавов железа с металлами. Принцип этого метода состоит в добавлении одного расплавленного компонента к другому, который находится

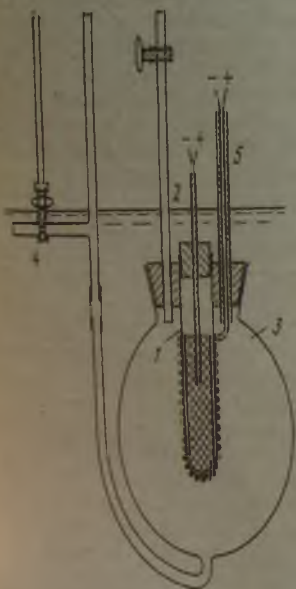


Рис. 43. Компактная электропечь для калориметрических работ

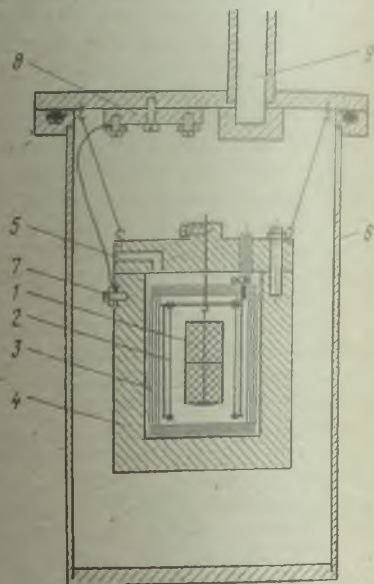


Рис. 44. Калориметр Кубашевского и Денча

в калориметре при комнатной температуре. Если реакция при указанных условиях не доходит до конца, оба компонента нагреваются выше их температур плавления и вводятся в калориметр одновременно. Энтальпию расплавленных компонентов необходимо вычесть из измеренного теплового эффекта; ошибка этого метода значительно меньше, чем ошибки, получающиеся при вычислении теплот образования из теплот сгорания или растворения методом, основанным на законе Гесса; это и является большим преимуществом таких непосредственных методов. Ольсен применил калориметр большого размера, снабженный термометром Бекмана. Сосуд калориметра, содержащий 6,3 л воды изолировали от окружающей среды древесными опилками. На рис. 45 показан реакционный сосуд, представляющий собой толстостенный железный цилиндр 1, в котором помещен тигель 2 из непрозрачного кварца, пространство 3 между цилиндром и тиглем заполнено песком. Калориметрический сосуд с холодным компонентом на  $20\text{--}40^\circ\text{C}$  извлекают из корпуса прибора, чтобы добавить в него другое вещество, расплавленное под защитным слоем шлака. Для ускорения реакции сосуд встряхивают и затем помещают в калориметр. Рассмотренная операция не приводит к значительному увеличению ошибки вследствие большого водяного эквивалента калориметра.

Аналогичный способ был разработан для определения теплот образования сплавов щелочных металлов [122]. Применялся калориметр меньшего размера ( $W = 1400$  кал/град), и реакцию проводили в атмосфере аргона. Щелочной компонент помещали в графитовый тигель, а другой компонент (свинец, висмут и т. п.)



ставляли в железном тигле. Операция извлечения графитового тигля из калориметра и железного тигля из печи, добавления горячего металла к холодному и помещения графитового тигля в печь не должна занимать более 15 с.

Рот вычислил, что максимальная ошибка его экспериментов составляла  $\pm 100$  кал. В работах Ольсена и Кубашевского ошибка достигала 6%. Основные ошибки в этих опытах могли возникнуть в результате того, что реакции не доходили до конца вследствие быстрого охлаждения системы или вследствие окисления, происходящего в тех случаях, когда применяемый инертный газ или слой соли не изолируют полностью реагирующие вещества от воздуха. Ошибки, свя-

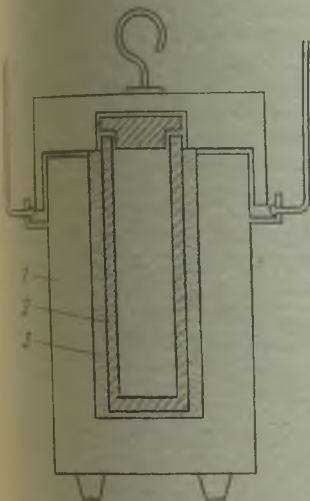


Рис. 45. Реакционный сосуд, вставляемый в калориметр, для синтеза высокоплавких сплавов

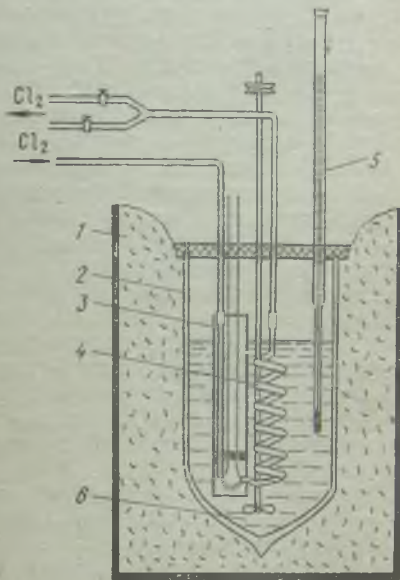


Рис. 46. Калориметр с платиновой трубкой для определения теплот образования летучих хлоридов:

1 — прокладка из хлопкового материала; 2 — сосуд Дьюара; 3 — никелевая трубка с платиновой реакционной трубкой; 4 — охлаждаемая платиновая спираль; 5 — термометр Бекмана, 6 — вода

занные с проведением различных операций в ходе опыта, являются незначительными.

Для определения теплоты смешения жидких сплавов калия с натрием авторы работы [123] применили «сухую камеру» с инертной атмосферой, позволяющую работать с большими количествами расплавленных металлов в аргоне. Поскольку тепловые эффекты, связанные со смешиванием натрия и калия, невелики, то 1—1,5 моля этих компонентов смешивались либо в молибденовом контейнере, либо в сосуде Дьюара объемом 280 мл. Этот метод, по-видимому, имеет хорошую точность, однако его применяют только при исследовании легкоплавких сплавов щелочных металлов.

Непосредственное фторирование и хлорирование в калориметрической бомбе обычно проводят при малых давлениях. Вартенберг и Шютте [124] использовали аппарат, состоящий из вертикального цилиндра с подвешенным в нем платиновым тиглем. В начале опыта цилиндр продували азотом, а затем фтором.

Миленц и Вартенберг [125] успешно провели хлорирование бериллия, а Бертрам и Рот [126] — серебра в калориметре. Несколько попыток хлорирования натрия, цинка и кадмия не привели к успеху. Основные трудности, вероятно, связаны с относительно большими количествами ионов хлора, которые покрывают

поверхность металла и препятствуют дальнейшей реакции. Хлорирование, однако, становится возможным, если образующийся хлорид имеет низкую температуру кипения и может быть дистиллирован нагреванием исходного металла в газообразном хлоре и конденсацией хлорида в калориметре. Этот принцип был использован Кубашевским и Гольдбеком [127] при определении теплоты образования четыреххлористого ванадия.

Установка (рис. 46) состояла из платиновой трубки длиной 1 м и диаметром 5 мм, погруженной в калориметр при комнатной температуре. У места входа газа имеется коленчатая часть, покрытая слоем свинцового стекла, которое получается простым перемешиванием металла со стеклом; никельхромовая проволока длиной 94 см была намотана на трубку поверх этого покрытия. Около 0,5 г металлического ванадия было помещено в эту часть платиновой трубки; для проведения измерения трубку нагревают в течение 6 мин примерно до 500 °С при одновременном прохождении через металл тока сухого хлора. Образующийся летучий  $VCl_4$  конденсируется сразу же под нагреваемой частью, где платиновая трубка имеет форму спирали и контактирует с водой калориметра. Таким образом, образование, испарение и конденсацию осуществляют в калориметре, а наблюдаемый тепловой эффект обусловлен теплотой образования хлоридов и подаваемой электрической энергией, количество которой должно быть точно измерено. Количество образовавшегося в каждом опыте хлорида необходимо определять химическим анализом, вводя поправку на то количество хлорида, которое унесено парами; при этом следует учитывать давление его паров при температуре калориметра. Аналитику необходимо определять содержание как ванадия, так и хлора. Реагенты не являются абсолютно чистыми, поэтому продукт содержит некоторое количество оксихлорида ванадия, которое должно быть учтено в конечных расчетах. Наблюдалось, что при электрическом нагреве в отсутствие ванадия полученные значения были на 0,8 % выше в том случае, когда через трубку вместо аргона пропускали хлор. Это явление было объяснено наличием некоторого взаимодействия между платиной и хлором.

В ходе опытов тепловой эффект, связанный с образованием  $VCl_4$ , составлял только 6—11 % от теплоты, выделяемой электрическим нагревателем, и целью будущих экспериментов в этой области должно являться увеличение температуры нагревающей спирали без увеличения расхода энергии, т. е. улучшение термоизоляции.

В работе [128] определена теплота образования четыреххлористого титана при хлорировании титана под давлением в пирексовом сосуде для сжигания, показанном на рис. 47. Внутри реакционного сосуда 1 объемом около 100 мл был подвешен тигель из оксида бериллия 2, содержащий кусочки титана. Через трубку 3 откачивали воздух из сосуда после введения титана. Небольшая стеклянная емкость 4, содержащая известное количество жидкого хлора и находящаяся при постоянной температуре  $-75$  °С, была соединена с трубкой 5. Когда сосуд, находящийся в калориметре, достигал состояния равновесия, стеклянное острие 6 разбивалось в результате того, что стеклянную трубку 7, наполненную ртутью, отпускали и она падала вниз по трубке 5. Реакция начиналась самостоятельно спустя несколько минут и полностью заканчивалась в течение 10—15 мин. Четыреххлористый титан, насыщенный хлором, собирался на дне сосуда, закупоривая капилляр трубки 5. Хлор продолжал барботировать через эту жидкость, в результате чего раствор становился гомогенным и устанавливалось его равновесие с газообразным хлором. Теплоту растворения четыреххлористого титана в жидком хлоре определяли в том же аппарате.

Другой метод определения теплот образования, который в будущем может найти более широкое, чем до сих пор, применение, заключается в измерении теплоты реакции между солью и металлом, имеющим большее сродство к аниону, чем металл катиона соли. В работе [128], например, определена теплота реакции  $3PbF_2 + 2Al = 2AlF_3 + 3Pb$  по известному значению теплоты образования фторида свинца. Реакцию проводили в небольшой латунной бомбе с электрическими контактами и игольчатым клапаном для заполнения аргоном. Смесь реагентов в виде брикетов помещали в тигель из окиси алюминия. Реакция инициировалась пропусканием электрического тока и длилась несколько секунд. Для полного протекания реакции добавляли магний, учитывая поправку на образование  $Mg_2Pb$ .

Чтобы определить, возможно ли исследование химической реакции указан-  
ным методом, необходимо провести предварительные эксперименты. Этот метод,  
по-видимому, более пригоден для фторидов, чем для хлоридов, поскольку последние  
вследствие большего размера хлорид-ионов могут образовывать пассивирующее  
покрытие.

**Изопериметрическая высокотемпературная калориметрия.** Все описанные выше  
методы применяются при температурах, близких к комнатной, или при повышен-  
ных температурах, не превышающих 100 °С. При более высоких температурах  
рекомендуется адиабатический метод, который будет описан ниже.

Одной из основных трудностей при использовании изопериметрического метода  
является поддержание одинаковой температуры в калориметре. Для этого исполь-

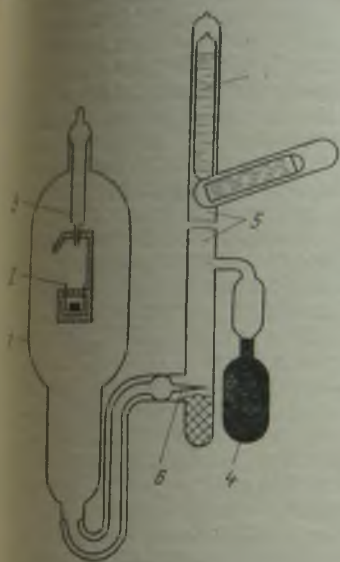


Рис. 17. Реактор Гросса, Хеймала и Леви для хлорирования (из пирексового стекла)

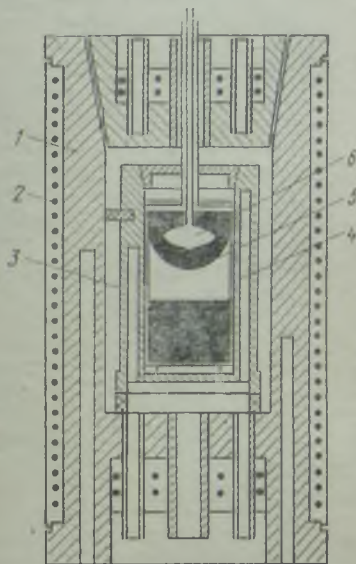


Рис. 48. Калориметр Виттига и Хубера для смешения расплавленных металлов

зуют реакционные сосуды с низким водяным эквивалентом. Несколько методов  
было, например, разработано Каваками [129]. Согласно каждому из них в калори-  
метрах измеряли температуру расплава, используя реакционные сосуды с низким  
водяным эквивалентом. Точность методов в большой степени зависела от точности  
значений удельных теплот реагирующих веществ. Кроме того, в случае применения  
керамических реакционных сосудов температура их наружной поверхности  
не была точно известна, хотя потери тепла содержимым сосудом зависят от этой  
температуры. Существенно, что для определения теплоты смешения с точностью  
 $\pm 1\%$  реакционный сосуд высокотемпературного калориметра был вставлен  
в металлический блок. Измеряемое повышение температуры этого блока было  
небольшим. Фиксировать его удавалось вследствие малой скорости теплопередачи  
в окружающей среде, применяя большое количество термомпар.

Один из двух калориметров для наиболее точного определения теплоты смешения,  
разработанный Виттигом и Хубером [130], показан на рис. 48. Точность  
измерений в нем та же, что и в калориметре Клеппа [131], однако калориметр  
Виттига и Хубера более компактен и удобен в обращении, измерения в нем можно  
проводить за меньшее время. Обкладка 1 нагревается обмоткой 2 с малой индук-  
тивностью из танталовой проволоки диаметром 0,4 мм; в крышку и дно вмонтиро-  
ваны дополнительные обогреватели. Внутри на керамических стойках установлен  
блок калориметра 3. Эти детали изготовлены из хромированной стали. По показани-  
ям четырех термомпар Ni/Ni—Cr измеряют разность температур между блоком и

обкладкой. Внутри блока находится стеклянный реакционный сосуд 4, содержащий один из металлов; другой металл находился над ним в тонкостенном стеклянном сосуде 5, который при инициировании реакции разбивался мешалкой 6. Обкладка находится в атмосфере аргона в керамической трубке, также имеющей нагревательную обмотку и изоляцию. В приборе предусмотрена необходимая защита проводов термопары и компенсационной аппаратуры, заземление блока калориметра и обкладки, позволяющие устранить ошибки, связанные с вихревыми токами и блуждающими э. д. с. Водяной эквивалент составлял 120 кал/°С.

Аппарат применялся в интервале 450—550°С для измерения тепловых эффектов до 200 кал.

Теплоты эндотермических и слабо экзотермических реакций, в частности для твердых веществ, труднее измерить непосредственными методами, поскольку они протекают без саморазогрева. Чтобы обеспечить полное протекание реакции в течение заданного промежутка времени, смешиваемые компоненты должны находиться при достаточно высокой температуре. В некоторых случаях более предпочтительно применение дифференциальных методов при условии, что теплоты растворения реагирующих веществ и продуктов малы по сравнению с определяемой теплотой реакции.

Такой калориметр (рис. 49), применяемый для определения теплот растворения в легкоплавких металлах при  $t \leq 320^\circ\text{C}$ , был предложен Тикнором и Бевером [132]. Он состоит из сосуда Дьюара, полностью погруженного в соляную баню (смесь нитратов натрия, лития и калия) с постоянной температурой. Для измерения температуры бани используют соединенные в батарею железо-константановые термопары; такими же термопарами измеряется температура расплавленного металла. В описанных экспериментах жидким металлом, находящимся в сосуде, являлось олово. Сосуд, погруженный в соляную баню, соединяли с системой газового контроля. Воздух откачивали, систему продували водородом и снова вакуумировали. После расплавления олова в течение 4 ч содержимое бани начинали перемешивать. Образец раствора металла (серебра) помещали в трубку, охлаждаемую льдом. Через 4 ч по окончании плавления температура

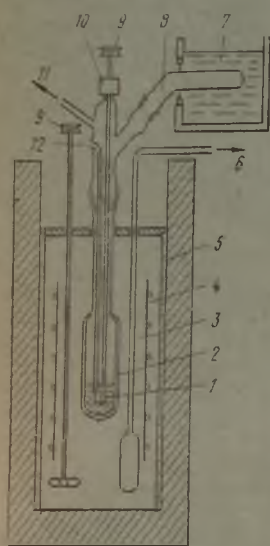


Рис. 49. Калориметр с жидким оловом:

- 1 — жидкий металл; 2 — сосуд Дьюара; 3 — соляная баня; 4 — головка регулятора; 5 — основные нагревательные элементы; 6 — выход на терморегулятор; 7 — баня с ледяной водой; 8 — трубка для образца; 9 — мешалка; 10 — затвор Вильсона; 11 — выход к системе газового контроля; 12 — трубка для термопары

олова становилась стационарной (изменения ее не превышали  $\pm 0,01^\circ\text{C}$ ). После этого трубку с образцом переводили в вертикальное положение, и капли металла падали в олово. Через 5—10 мин охлаждение или нагревание бани начинало проходить по экспоненциальному закону; для полного возвращения бани к исходной температуре требовалось 3 ч. Основные источники ошибки возникают при определении изменения температуры в калориметре и теплообмена между калориметром и соляной баней. Погрешность конечных значений теплоты растворения оценена в  $\pm 5\%$ . Авторы установили, что окисления олова полностью предотвратить не удастся. Поскольку теплота образования окисла относительно велика, реакция окисления также может служить источником ошибки, однако можно предположить, что эта реакция протекает в основном до стадии смешивания реагентов.

Мак-Киссон и Бромли [133] описали изотермический калориметр для определения теплот образования жидких сплавов (например, Na—Pb) при  $T \leq 1500\text{K}$ . Калориметрический сосуд был изготовлен из графита и погружен в графитовую емкость с расплавленным оловом. Устройство нагревается графитовой спиралью, причем нагрев регулируется так, чтобы температура поддерживалась постоянной.

Калориметр помещен в большой медный кожух с графитовым наполнителем. При-  
был с помощью устройства для добавления к расплаву ненагретых образцов. Боль-  
шая часть теплоты, выделяющейся при смешении металлов, расходуется на нагрев  
металла до температуры в калориметре.

### Изотермическая калориметрия

Ледяной калориметр. Данный прибор конструкции Бунзена является наиболее  
известным представителем истинно изотермических калориметров. Реакционный  
сосуд в ледяном калориметре окружен льдом и водой. Количественное соотноше-  
ние между ними поддерживается до начала реакции постоянным. Температура  
этого сосуда  $0^{\circ}\text{C}$ . Тепловой эффект реакции во внутреннем сосуде вызывает  
такого рода плавление льда, либо замерзание воды и определяется по изменению объема  
смеси вода—лед.

Ледяные калориметры мало различаются.  
В качестве примера рассмотрим калориметр Фи-  
шера и Бильтца [134], усовершенствованный  
Обершпфером.

Весь прибор (рис. 50) изготовлен из стекла.  
Внутренний сосуд, в который вставлена реакцион-  
ная пробирка, наполнен дистиллированной во-  
дой; в нижней его части, а также в капиллярной  
трубке находится ртуть. Калориметр помещается  
в сосуд со льдом. Весь прибор после окончания  
работы желательно хранить в холодильном  
шкафу.

Требуемый слой льда вокруг реакционной  
пробирки образуется в результате последователь-  
ного введения небольших порций твердой угле-  
кислоты в спирт, находящийся в реакционной  
пробирке. Слой льда первоначальной толщиной  
10—15 мм не должен становиться тоньше, чем  
3 мм. Кроме того, толщина слоя жидкости между  
льдом и реакционной пробиркой, образовавше-  
гося в ходе опыта, не должна быть больше 3 мм. Внешний участок капиллярной  
трубки изображен на рис. 50 (диаметр отверстия 0,5—0,8 мм). Этот открытый  
конец трубки погружается в маленькую чашечку со ртутью. Тепловой эффект  
измеряется по изменению массы ртути в чашечке (1 кал соответствует 15,49 мг  
ртути). Пользуясь этим калориметром, Фишер и Бильтц определяли теплоты  
растворения с точностью от  $\pm 100$  до  $\pm 300$  кал/моль [134].

Наибольшей точности при работе с данным прибором достиг Прехт [135],  
который измерял теплоты радиоактивных превращений. Он отмечает, что диаметр  
реакционной пробирки не должен превышать 13 мм. Во избежание конденсации  
атмосферной влаги в верхней части трубки ее открывают лишь при размешивании.

Основное преимущество ледяного калориметра состоит в том, что, пользуясь  
им, можно изучать медленные реакции, а также реакции, в ходе которых и тепло-  
обмен происходит с малой скоростью. Например, ледяной калориметр применялся  
для измерения теплоты разложения  $\beta$ -фазы в системе Al—Zn [136]. Превращение,  
вначале задержанное закалкой, происходит при  $0^{\circ}\text{C}$  в течение  $\sim 3$  мин. Макси-  
мальное количество выделившейся теплоты не превышает 9,5 кал/г. Для улучше-  
ния теплопроводности в реакционную трубку заливают спирт. Количество всасы-  
ваемой ртути измеряют специальным электрическим устройством.

При образовании слоя льда в калориметре недопустимо возникновение  
полостей. Поскольку результаты измерений при помощи ледяного калориметра  
зависят от разности плотности льда и воды, то колебания плотности льда в пре-  
делах 0,01 % должны привести к ошибке при тарировании, равной 0,1 %. Боль-  
шое внимание плотности льда было уделено Гиннингсом и Корруччини [137].  
описавшими ледяной калориметр, используя который они определяли термиче-  
ские свойства окиси алюминия в интервале от 0 до  $900^{\circ}\text{C}$ . Воду перегоняли в аппа-  
рате, предназначенном для удаления практически всех растворенных газов, и

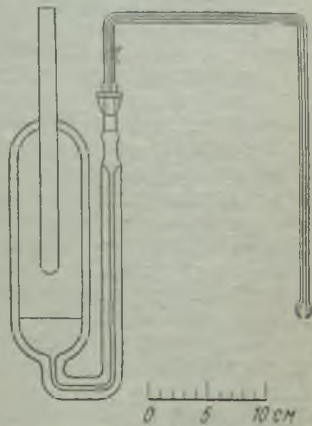


Рис. 50. Ледяной калориметр

затем чистоту воды периодически контролировали, измеряя ее электропроводность. Калориметр тарируют при помощи электрического нагревателя, впаивающего во внутренний сосуд. Для получения более точных результатов равномерно пропускали углекислый газ при  $0^{\circ}\text{C}$ , чтобы не допустить замерзания атмосферной влаги в горловине прибора.

*Калориметр на дифениловом эфире.* Известны предложения о замене воды в ледяном калориметре органической жидкостью. В частности, предлагалось использовать анетол, *o*-крезол, дифенилметан и дифениловый эфир [138]. Наиболее широко используют дифениловый эфир, характеризующийся рядом преимуществ по сравнению со льдом [139]. В частности, применение его позволяет повысить чувствительность калориметра: дифениловый эфир вытесняет почти в три раза больше ртути на каждую калорию. Его температура плавления равна  $26,88^{\circ}\text{C}$ , т. е. близка к комнатной, что уменьшает возможные потери тепла и делает излишним пропускание двуокиси углерода, применяемое в ледяном калориметре. Данные о стандартной энтальпии эфира приведены для  $25^{\circ}\text{C}$  — температуры, очень близкой к рабочей.

Дифениловый эфир достаточно стабилен в условиях эксперимента, даже после нескольких лет работы. Его термодинамические характеристики тщательно определены Национальным Бюро Стандартов [140].

Специальная аппаратура была описана Халтгеном с сотр. [139]; ее использовали для измерения энтальпии металлов и сплавов. По конструкции их прибор очень похож на ледяной калориметр (см. рис. 50). В термостатируемой водяной бане поддерживается температура, несколько превышающая точку плавления дифенилового эфира, очищенного в результате нескольких дробных кристаллизаций при различных температурах не более чем на  $\pm 0,002^{\circ}\text{C}$ . Находящийся внизу ртутный резервуар был соединен с горизонтальной калиброванной капиллярной трубкой диаметром 0,5 мм и длиной 6 м. Отсчеты на трубке со ртутью проводили с минутным интервалом до и после погружения образца в жидкость, чтобы определить скорость смещения нуля. Перед началом опыта около 25% дифенилового эфира находится в твердом состоянии, образуя слой на стенках камеры. В ходе опыта небольшая часть его плавится. Этот эфир при подготовке к следующему опыту замораживают, добавляя в камеру несколько капель спирта и испаряя его в слабом токе воздуха. Поскольку дифениловый эфир плохо проводит тепло, важно перед каждым опытом создавать его слой на стенках заново.

#### *Адиабатическая калориметрия*

В адиабатических калориметрах температура внешней рубашки поддерживается такой же, как и в самом калориметре.

*Теплоемкости*, как правило, вычисляются по значениям энтальпии. Если при температурах, в пределах которых измеряется энтальпия, происходит какое-либо превращение, особенно сопровождающееся малым тепловым эффектом (например, изменение магнитных свойств никеля), необходимо измерить теплоемкость по количеству теплоты, которое требуется для повышения температуры вещества лишь на несколько градусов.

Адиабатические методы измерения теплоемкостей при температурах выше комнатной разрабатывались Мозером, Сайксом и др. Используя прибор, представленный на рис. 51, Мозер [141] определял теплоемкости при  $t = 50 \div 670^{\circ}\text{C}$  с точностью  $\sim 0,5\%$ . Исследуемый образец / помещается в хорошо пригнанный серебряный цилиндр 2 диаметром 23 мм со съемным дном. Цилиндр нагревается при помощи платинового нагревателя, помещенного в винтовой желобе наружной магнетитовой муфты. Скорость притока тепла определяется по силе нагревающего тока и подаваемому напряжению, фиксируемым амперметром и вольтметром. Сопротивление нагревателя равно 3 Ом при  $25^{\circ}\text{C}$ . Внешний цилиндрический серебряный сосуд перед каждым опытом вакуумируется и наполняется аргоном под давлением 30 мм рт. ст. Во избежание ошибок, которые могут возникнуть под влиянием индуцированных вихревых токов, цилиндр 3 снабжен наружной медной обмоткой с тем же числом витков, что и у платинового нагревателя; через эту обмотку пропускается ток той же силы, но противоположного направления.

Константановая проволока соединяет цилиндры с общим проводом 4 и с серебряными проводами 5 и 6, образуя термопары для измерения подъема температуры в внутреннем цилиндре. Необходимо, чтобы внешний цилиндр был нагрет той же температуры, что и внутренний, во избежание теплообмена между ними. Минимальная удельная теплоемкость  $c$  исследуемого образца массой  $m$  вычисляется по соотношения:

$$c_p = [(0,239E_p - a) / \Delta t - W] / [(1 + b) m],$$

$W$  — водяной эквивалент пустого калориметра;  $a$  и  $b$  — поправки на потери в процессе измерения и на разность в повышении температуры калориметра исследуемого образца.

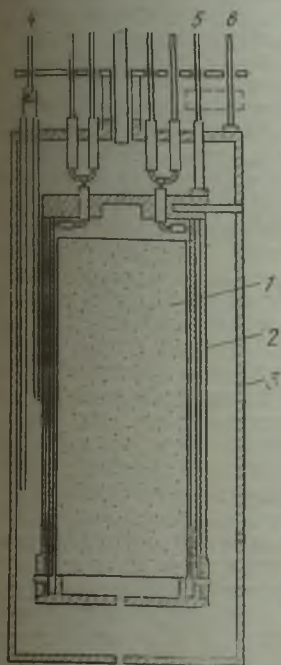


Рис. 51. Калориметр Мозера для определения теплоемкостей при высоких температурах

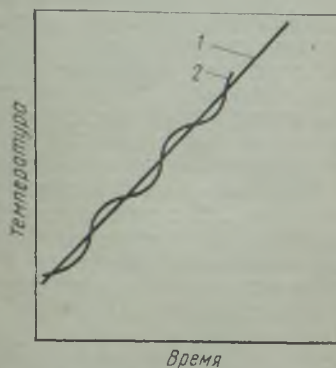


Рис. 52. Температурно-временные зависимости согласно методу Сьюкса и Джонса

Подробные сведения об этом методе можно найти в работе [141]. Аппарат Мозера явился прототипом многочисленных адиабатических калориметров, применяемых для измерения теплоемкостей, теплот перехода и теплот реакции. Сьюкс и Джонс [142] применили такой калориметр для исследования различных переходов из упорядоченного состояния в неупорядоченное, а также для изучения затвердевания.

Образец в виде закрытого полого цилиндра помещают в медный цилиндр с крышкой и термически изолируют от него. Прибор находится в атмосфере инертного газа в кварцевой трубке, которая нагревается печью сопротивления. Исследуемый образец нагревается отдельно вследствие прохождения тока через небольшую обмотку из нихрома, находящуюся внутри. Приток тепла от этого вспомогательного нагревателя измеряется потенциометром. Если температуры исследуемого образца и блока обозначить соответственно  $t_{об}$  и  $t_{бл}$ , то в результате измерения можно определить значения  $t_{бл}$  — температуры блока и  $(t_{об} - t_{бл})$  — разности температур образца и блока. В ходе эксперимента величина  $t_{об}$  возрастает или уменьшается с постоянной скоростью  $\sim 1$  °С/мин. Через вспомогательный нагреватель пропускается ток такой силы, что значение  $(t_{об} - t_{бл})$  изменяется в пределах от  $\pm 0,1$  °С. Таким образом,  $t_{об}$  изменяется во времени в соответствии с кривой 2 (рис. 52). Там, где эта кривая пересекает кривую 1 зависимости температуры блока от времени, теплообмен между блоком и исследуемым образцом

равен нулю. Следовательно, в этих точках  $Q = m_p c_p dt_{об}/d(\tau)$  при  $t_{об} = t_{об}$ , а  $t_{об}$  находится по результатам измерений величины  $[(t_{об} - t_{об}) + t_{об}]$ , где  $Q$  — приток энергии от вспомогательного нагревателя;  $m_p$  и  $c_p$  — масса и удельная теплоемкость исследуемого образца. Теплоемкостью нагревателя и термопар обычно можно пренебречь по сравнению с теплоемкостью образца.

Бахкерст расширил область применения адиабатических методов до 1600 °С в случае твердых и жидких металлов [143]. Цилиндрический образец и тигель отделены тремя концентрическими экранами для защиты от излучения теплоты внешней молибденовой обкладкой. Внешняя обкладка нагревается вольфрамовыми спиралями на внутренней поверхности кожуха из шести керамических блоков. Прибор помещен в вакуумируемый контейнер. Теплота подается к образцу с постоянной скоростью от внутреннего нагревателя. Внешняя обкладка имеет такую же температуру, как и тигель. Температура образца регистрируется на диаграмме, удельные теплоты рассчитываются по градиенту полученной кривой и мощности, выделенной внутренним нагревателем.

*Теплоты реакции.* Денч [144], используя принцип адиабатического калориметра, разработал прибор с рабочим диапазоном 500—1400 °С для определения теплоемкостей, теплот перехода и реакций при исследовании металлов и сплавов.

Образец 1 (рис. 53) цилиндрической формы диаметром 19 мм и высотой 32 мм готовят прессованием смеси порошкообразных реагентов. Образец помещают в адиабатическую обкладку 2 из трех концентрических листовых танталовых экранов для защиты от излучения. Адиабатическая обкладка помещена в вакуумную печь 3, с танталовой обмоткой и экранами из тантала и молибдена для защиты от радиации. Часть обмотки расположена по образующей печи, а остальная в виде спирали — сверху и ближе к основанию. Печь помещена в латунную вакуумную камеру 4, охлаждаемую водой. Три Pt—Pt/Rh дифференциальные термопары 5 в оболочке из окиси алюминия помещаются по периметру адиабатической обкладки (одна из спаев каждой термопары находится на внешней ее стенке). Разность температур внутренней и внешней частей обкладки вызывает отклонение стрелки гальванометра, с которым связаны дифференциальные термопары. Ток, протекающий через обмотку печи, постоянно регулируется так, чтобы поддерживались небольшие конечные значения разности температур, соответствующие отсутствию теплопередачи через стенки обкладки. Теплота может подаваться к образцу. Образец может нагреваться вольфрамовой спиралью в оболочке 6 из окиси алюминия. Энергия, потребляемая нагревателем, измеряется прецизионным счетчиком. В оболочке 6 находится Pt/Pt—Rh термопара, фиксирующая температуру образца.

При измерении теплот образования проводят предварительные эксперименты с малыми образцами для определения максимальной (безопасной) температуры, при которой не наблюдается реакции в смеси реагирующих порошкообразных компонентов, а также для определения интервала температур, в котором при нахождении смеси в течение  $\sim 1$  ч завершается образование сплава. После этого образец адиабатически нагревают от безопасной температуры до температуры реакции, используя для этого внутренний нагреватель. В процессе нагрева начинается реакция. После выключения нагревателя температура образца продолжает расти в тех случаях, когда реакция экзотермична, или начинает уменьшаться при эндотермической реакции. Скорость изменения температуры постепенно уменьшается, и при завершении реакции температура становится постоянной.

Теплота реакции определяется разностью величины поданной энергии и суммой изменения энтальпий реагентов и пустого калориметра при изменении температуры от безопасной до конечной; энтальпии измеряются независимо одной и той же аппаратурой. При этом достигается точность оценки в  $\pm 100$  кал/моль.

Средние значения теплоемкостей можно получить с точностью  $\pm 2\%$  в результате адиабатического нагрева образца в интервале температур  $\sim 25$  °С [145]. Теплоты перехода можно измерить, проводя серию последовательных нагревов образца таким образом, чтобы каждый нагрев соответствовал полному переходу, теплоемкости фаз, находящихся непосредственно выше и непосредственно ниже температуры перехода, можно получить, экстраполируя усредненную кривую теплоемкости.

Первоначально метод адиабатической калориметрии применялся для измерений при комнатной температуре. Этот метод впервые был предложен Персоном



и в дальнейшем широко использовался Ричардсом [146]. В первом адиабатическом калориметре внешний сосуд содержал разбавленную щелочь, температура которой в случае необходимости повышалась добавлением кислоты. Впоследствии основным стали применять более простой — электрический — метод. Равномерный нагрев можно достичь при пропускании тока через жидкость, находящуюся в калориметре, с использованием внутреннего и внешнего

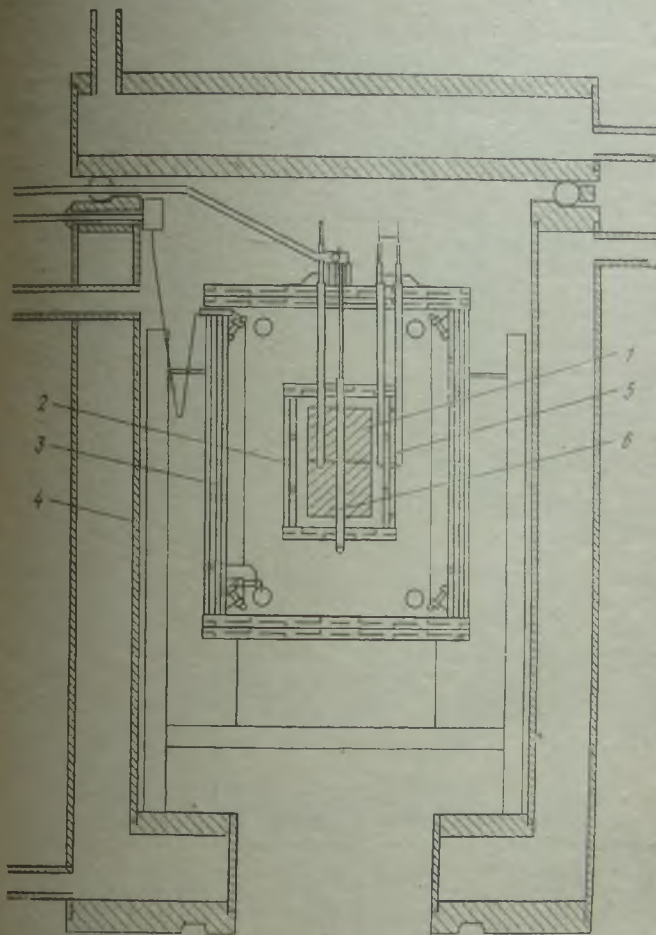


Рис. 53. Адиабатический калориметр для измерения теплот реакции при 500—1400 °С

сосудов оболочки калориметра в качестве электродов. Температура регулируется автоматически с помощью реле. Для компенсации тепла, выделяемого при работе мешалки, необходимо, чтобы температура наружной оболочки была несколько ниже температуры реакционного сосуда [147]. Обычно наиболее целесообразно прибегать к такому приему, чем вносить поправки в расчеты.

Адиабатический калориметр для работы в узком температурном интервале при относительно высоких температурах был сконструирован в Штутгарте [48, 148]; он показан на рис. 54. Термостат *A* представляет собой электрическую печь. Собственно калориметр *C* и цилиндрический сосуд *B*, в котором находится дополнительный нагреватель, изготовлены из жаропрочной нержавеющей стали. Термомпары *E*, *F*, *G*, соединенные последовательно, помещены в отверстиях сосудов

С и В и подсоединены к гальванометру по дифференциальной схеме. Повышение температуры вследствие протекания реакции в сосуде С должно компенсироваться нагревом сосуда В, чтобы стрелка гальванометра, присоединенного к термопаре F, не отклонялась от нуля. Повышение температуры измеряется платиновой термопарой E в углублении D. В крышке и в основании калориметра находятся

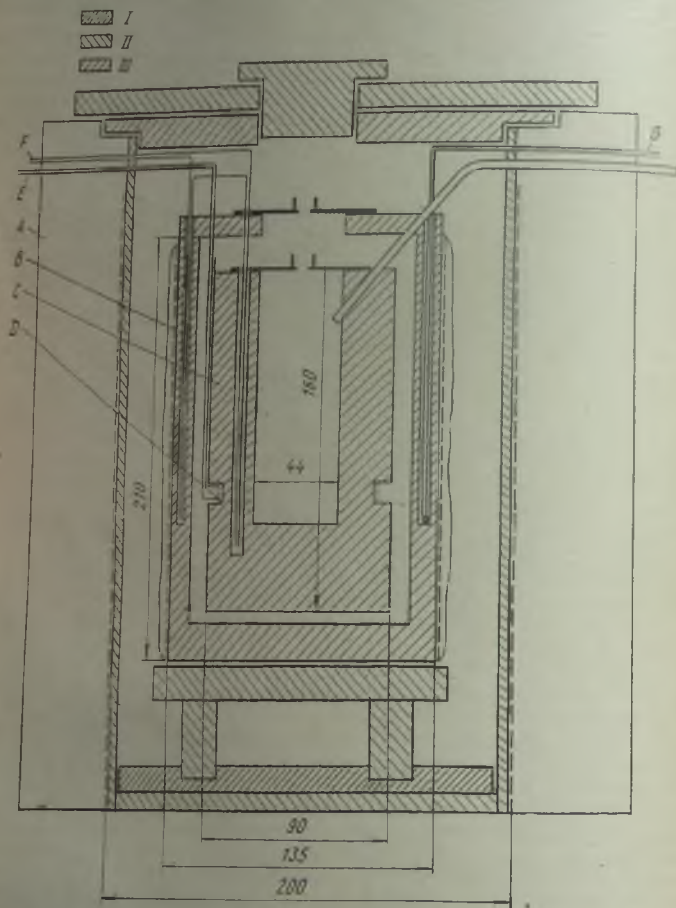


Рис. 54. Адиабатический калориметр для работы при 500—700 °С:

I — горячие пластины из огнеупора; II — изоляционный материал; III — «Термакс»

нагревательные элементы. В калориметре поддерживается постоянная температура. Через реакционное пространство медленно пропускается аргон. Водяной эквивалент калориметра равен 1060 кал/°С, рабочая температура 600—700 °С, а экспериментальная ошибка оценивается в  $\pm 2,5\%$ .

Размеры калориметра достаточны, чтобы обеспечить требуемую тепловую емкость и пространство для погружаемых таблеток из порошкообразного металла, которые при температуре эксперимента вступают в реакцию. Он характеризуется теми же недостатками, что и калориметр Бэккерста, в частности надо поддерживать равномерное распределение температур. Дополнительная трудность заключается в необходимости компенсации неожиданных изменений температуры, т. е.

уменьшения температуры вследствие нагревания холодной таблетки последующего увеличения температуры в результате протекания реакции. Поскольку термостатирующая рубашка относительно медленно реагирует на изменение теплового потока, экспериментатору приходится «предсказывать» поведение реакционной смеси. Для применения в будущем необходимо уменьшить размеры этого калориметра насколько возможно и применять его для проведения не спонтанных реакций, а относительно медленных процессов.

### *Прочие калориметрические методы*

*Высокоскоростные методы.* При повышении рабочих температур выше 1500 К при работе с обычными калориметрами возникают сложные проблемы, связанные с увеличением скорости испарения, снижением механической прочности, диффузией и взаимодействием содержимого с материалом сосуда, излучательной теплоемкостью и др. Эти эффекты можно уменьшить, сократив время эксперимента. Одной целью были разработаны импульсные или высокоскоростные калориметры для измерения теплоемкостей и энтальпий образования [149]. Длительность нагревания в этих приборах обычно не превышает 10 с; их применяют в основном для изучения проводников и полупроводников. В таких калориметрах нагрев осуществляется вследствие непосредственного подвода электрического тока к образцу, выполненному в виде проволоки, стержня или трубки.

Электрическая энергия может также подводиться к калориметру прерывистыми импульсами, возникающими в результате разрядов на накопителе емкости, через образец; величина энергии при этом определяется емкостью и начальным потенциалом. Температура образца может быть измерена присоединенной к нему термопарой, или определена по величине электрического сопротивления (что сопряжено с проведением тарирования в стационарных условиях). Температуру также можно измерить автоматизированными оптическими методами. Разности потенциалов на датчиках регистрируются осциллографом и фиксируются либо на осциллограммах, либо с высокоскоростной системой накопления данных.

Рассмотрим некоторые модификации высокоскоростных методов.

Согласно первой в начальный момент образец находится в термическом равновесии с окружающей средой при комнатной температуре. На образец подается постоянный ток и в процессе нагрева непрерывно регистрируют разность потенциалов, величину тока и температуру; в результате получают кривую зависимости теплоемкости от температуры. Например, в работе [150] были определены теплоемкость молибдена в интервале 1900—2800 К, характеристики его электрического сопротивления и теплоизлучения.

Согласно второй модификации первоначально образец находится в состоянии термического равновесия с окружающей средой в печи при повышенной температуре. В результате приложения к образцу электрического импульса происходит скачок температуры на несколько градусов. Для каждого импульса определяют теплоемкость образца. Затем этот процесс повторяют при разных начальных температурах. Например, Паркер [151] определил энтальпию перехода  $Ti_{\alpha}$  в  $\beta$ -форму при 1156 К.

При третьей модификации температура окружающей среды комнатная, а температура образца повышена в результате пропускания через него постоянного тока. Величина тока постепенно изменяется, а измерения проводятся так же, как в первой модификации, в ходе последующего нагрева. Колли [152], например, определил теплоемкость железа в интервале 300—1175 К.

Данная модификация высокоскоростных методов, по-видимому, имеет некоторые преимущества по сравнению с первой.

*Метод охлаждения.* Этот метод определения истинных теплоемкостей был предложен Дюлонгом и Пти в 1819 г. на основании результатов их широко известных исследований. Он основан на анализе кривых охлаждения, вид которых зависит от удельных теплот изучаемых веществ. Хотя на первый взгляд это может показаться простым, на практике как экспериментальный метод, так и определение численных значений требуют чрезвычайной тщательности для получения надежных результатов. Подробное обсуждение этого метода проведено в работе [153]. Вследствие различных причин в качестве теплопроводящей среды могут быть

использованы только газы, поэтому в исследованиях [153] цилиндрический образец помещался в тигель таким образом, чтобы между ними была прослойка воздуха или водорода толщиной 2 мм.

Ольсен [154] упростил процедуру вычисления, предложив, кроме кривой охлаждения, строить еще кривую зависимости скорости потери тепла от времени. Образец нагревали в тонкостенном контейнере, снабженном термопарой, а затем помещали на булавочных остриях в другой тонкостенный контейнер, погруженный в воду калориметра, находящегося при комнатной температуре. Истинная удельная теплоемкость при любой заданной температуре рассчитывалась по градиентам двух кривых в соответствующее время. Этот простой метод применяли при температурах 100—1050 °С; ошибки оказались неожиданно малыми.

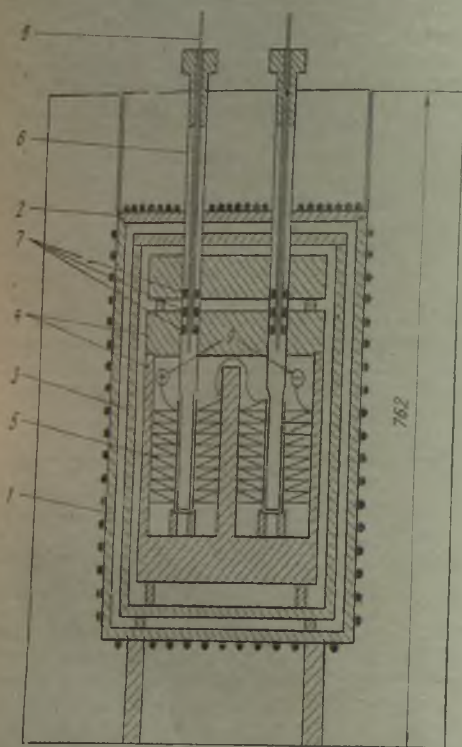


Рис. 55 Общая схема двойного калориметра Кальве: 1 — основной нагреватель; 2 — нагреватель в крышке; 3 — массивный экран; 4 — алюминиевая оболочка; 5 — калориметр; 6 — предохранительная трубка; 7 — экраны для защиты от излучения; 8 — трубка для манипулятора; 9 — термобатарея

*Калориметры Тиана—Кальве.* Кальве разработал большое число калориметров, работающих по принципу термобатареи [155]. Такие приборы очень чувствительны и применяются, в частности, для исследования биохимических реакций и радиоактивных процессов. До тех пор пока с ними можно было работать только при комнатной температуре, они не представляли большого интереса для металлургической термохимии. Однако недавно был разработан ряд калориметров типа Тиана—Кальве для высоких температур [104, 156, 157].

При высоких температурах используют два типа калориметров — адиабатические (для изучения довольно быстрых процессов) и изотермические, например теплопроточный калориметр (для изучения медленных химических процессов).

На рис. 55 показан двойной микрокалориметр, сконструированный и использованный Клеппа при температурах до 500 °С, а при замене алюминиевой рубашки на никелевую — до 800 °С [104]. Изменение температуры, происходящее в результате реакции в одном калориметре, сравнивается с изменением температуры в другом аналогичном калориметре. Калориметры Клеппа отличаются от обычных калориметров Кальве тем, что диаметр их рабочего пространства равен 20—25 мм.

достаточно для тиглей и манипуляторов. Авторами [156] разработан калориметр, термопары которого состоит из  $> 50$  термопар. В нем можно проводить исследования при температурах до  $1200^\circ\text{C}$ ; при более высоких температурах обобщенный термопар из окиси алюминия уже характеризуется некоторой проводимостью.

Устранив контакт между термопарами и окисью алюминия, авторы работы [157] достигли рабочей температуры  $1500^\circ\text{C}$ . Вследствие высокой чувствительности прибора стало возможным измерять тепловые эффекты, которые в действительности представляют собой парциальные теплоты растворения — в данном случае теплоты растворения кислорода в окислах при добавлении в каждом опыте очень малых количеств кислорода к образцам. Были также определены парциальные теплоты растворения кислорода в нестехиометрических фазах, таких как  $\text{Fe}_x\text{O}$  [157], а также в титане, цирконии и гафнии [158].

### Теплоты плавления и превращения

Методы определения теплот плавления уже были описаны в связи с определением удельных теплоемкостей. В данном разделе будут сделаны дополнительные замечания относительно проведения эксперимента и некоторых предосторожностей, необходимых при этих исследованиях.

Теплота плавления вещества обычно определяется по изменению энтальпии в интервале температур от комнатной до  $\geq T_{\text{пл}}$ .

Ошибки, связанные с определением энтальпии тигля, в который помещается образец, можно исключить в том случае, если они закономерно изменяются с температурой. Можно достичь большой точности определения, если увеличить число интервалов температуры, в которых измеряют энтальпию. Данные, полученные этим методом, весьма надежны при условии тщательного проведения экспериментов.

Указанный метод непригоден для определения теплот превращения. При довольно большой скорости охлаждения полное превращение может не произойти или произойти с запозданием. Быстрое охлаждение образца может также привести к ошибкам вследствие закалки образца. Значения, полученные этим методом, следует рассматривать как заниженные. Величины теплот плавления также могут оказаться ненадежными при медленных переходах от температуры плавления до комнатной.

Теплоты плавления можно измерить непосредственно методом [160], аналогичным используемому для определения теплоемкостей. Согласно этому методу приток или выделение тепла измеряется при  $T_{\text{пл}}$ . На происходящие при этом небольшие изменения температуры необходимо вносить поправки, пользуясь известными значениями удельных теплоемкостей. Эти поправки, как правило, значительно меньше тех, которыми учитывают потери тепла излучением. При высоких температурах поправка на излучение может оказаться близкой к значению теплоты плавления и результаты измерения будут неточными.

Метод прямого измерения теплоемкости наиболее пригоден и для определения теплот превращения, особенно в некотором интервале температур [106].

Виттиг [161] разработал метод, согласно которому тигель, содержащий металл, нагревается, разност температур на стенке тигля измеряется дифференциальной термопарой. График, описывающий разность температур во времени, имеет разрыв при температуре, соответствующей точке плавления металла. Площадь ( $A$ ), соответствующая этому разрыву, является мерой скрытой теплоты. Коэффициент пропорциональности определяется электрической тарировкой. Часть ( $Q$ ) теплоты, необходимой для плавления, выделяется нагревателем, погруженным в металл. Зависимость в координатах  $A-Q$  представляет прямую линию, экстраполяция которой к  $Q=0$  по отрезку, отсекаемому на оси ординат, дает возможность определить величину теплоты плавления.

Метод охлаждения, впервые предложенный Дюлонгом и Пти, в некоторых случаях также использовался для нахождения скрытых теплот. Однако Кнаппвост [162] предложил определять отношение теплот плавления двух металлов путем сравнения времени, необходимого для кристаллизации каждого из металлов

при охлаждении. Однако предположение Таммана нельзя считать правильным, поскольку не существует прямой пропорциональности между задержкой кристаллизации и скрытой теплотой. Напротив, оказалось, что весьма хорошо выполняется соотношение, предложенное Плато:

$$L_{\text{пл}} = \alpha \gamma / (gm), \quad (97)$$

где  $L_{\text{пл}}$  — скрытая теплота, кал/г;  $m$  — масса металла, г;  $g$  — скорость охлаждения до, а  $\gamma$  — после затвердевания. Величину коэффициента  $\alpha$  необходимо рассчитывать, получая в той же самой аппаратуре кривые охлаждения для веществ с известной величиной скрытой теплоты. Подробно этот метод описан Дженкелем и Вильзингом [163]. Преимущество метода состоит в том, что он позволяет весьма просто оценить скрытые теплоты, однако его точность не очень высока.

Теплоты плавления можно вычислить с учетом понижения температуры затвердевания. Этот метод широко использовал Келли [11]. Необходимыми условиями его применения являются следующие: раствор в рассматриваемой области должен быть практически идеальным, а компоненты раствора не должны взаимодействовать с образованием соединений, в которых проявлялись бы основные валентности элементов. Зависимости величин  $N_A/N_D$  или  $\log N_A$  от  $1/T$  должны быть линейными. Если кривые ликвидуса и солидуса определены с точностью не выше, чем  $\pm 0,2^\circ\text{C}$ , то получаемые значения имеют довольно низкую точность. Ее можно повысить, исследовав несколько систем с одним общим металлическим растворителем и определив среднее значение полученных теплот плавления.

Для определения теплоты плавления вещества, плавящегося без изменения состава, можно воспользоваться методом, основанным на понижении температуры плавления вещества в результате применения высоких давлений; этот метод, однако, не получил широкого распространения. Соответствующее соотношение дается уравнением Клапейрона:

$$L_{\text{пл}} = 0,02345T (V_{\text{ж}} - V_{\text{тв}}) dp/dT. \quad (98)$$

Для многих практических целей  $dp/dT$  можно заменить величиной  $(\rho_1 - \rho_2)/(T_1 - T_2)$ , где  $T_1$  и  $T_2$  — температуры плавления при давлениях соответственно  $p_1$  и  $p_2$ , а  $T = (T_1 + T_2)/2$ . Коэффициент  $0,02345$  вызывает изменение объема в  $\text{см}^3/\text{г}$  с тепловой плавления, выраженной в кал/г.

Подобные измерения проводились главным образом Бриджменом [164], который применял давление  $\geq 1200$  МПа. Это — единственный метод определения теплот плавления при высоких давлениях. Экстраполяция значений теплоты плавления к атмосферному давлению приводит к неточности, поэтому для атмосферного давления Бриджмен проверял свои данные по результатам калориметрических измерений.

Теплоты переходов между упорядоченным и неупорядоченным состоянием, а также теплоты образования осадков в сплавах определялись в стоковольском Королевском технологическом институте. Этими методами предусмотрены термометрические измерения на образцах, охлаждаемых от температуры отжига и находящихся в специально разработанных для этой цели термостатах: в паровом термостате, где жидкость кипит при контролируемой температуре, или в массивном металлическом блоке, помещенном в регулируемую электропечь сопротивления (Борелиус, 1949 г.). Методом [165], примененным для систем Pb—Sn и Au—Cu, можно измерять теплоты реакций, протекающих в течение нескольких минут в процессе охлаждения от температуры гомогенизации.

Образец в виде проволоки диаметром  $\sim 0,7$  мм расположен по оси полого медного цилиндра. У концов проволоки припаяны зажимы для измерения напряжения, что необходимо для определения количества поданной энергии и температуры термообработки. Проволока электрически изолирована и защищена от окисления силиконовым покрытием. Несколько термодатчиков малого размера, соединенных последовательно, регистрируют разности температур между проволокой и цилиндром.

Весь прибор помещен в термостат; через проволоку протекает электрический ток, позволяющий повысить ее температуру до значений, при которых происходит гомогенизация или переход в неупорядоченное состояние. По достижении его ток выключают, и проволока охлаждается до температуры окружающей среды.

Последующее повышение ее температуры вследствие протекания реакции регистрируется во времени. Количество выделяемой теплоты определяется с учетом того, что на единицу длины проволоки распределяется известное количество электрической энергии. Данным методом можно получить количественную информацию о кинетике и термодинамике изучаемых реакций.

### Сравнение методов

На практике определение теплот образования, теплоемкостей и других термических характеристик всегда приходится начинать с выбора метода. Во многих случаях применимыми оказываются только один или два метода.

Наиболее точное определение теплот образования достигается непосредственным измерением теплового эффекта соответствующей реакции, протекающей в калориметре. Этот метод требует минимального количества поправок и, следовательно, отличается очень малой погрешностью.

Бомба для сжигания и по настоящее время является стандартным прибором для определения теплот образования окислов. Поскольку этот метод широко распространен, очень важное значение имеет умение и большой практический опыт экспериментатора, а также проведение тщательного химического анализа при его использовании. Вызывает беспокойство тот факт, что иногда величины, приведенные с ошибкой менее  $\pm 1\%$ , примерно через 10 лет определяются заново и оказывается, что изменение величины превышает размеры допустимой погрешности.

Результаты, полученные при использовании прямого хлорирования в калориметре, свидетельствуют о перспективности этого метода. В частности, метод, предложенный Гроссом, Хейманом и Леви, отличается весьма хорошей точностью.

Непосредственные калориметрические определения, проведенные Ольсеном, Кубашевским и Каваками, не так точны. Эти авторы оценивают погрешность конечного значения  $\geq \pm 6\%$ . Такая ошибка обусловлена не принципиальными недостатками используемого метода, а трудностями в обращении с расплавленными металлами, многие из которых имеют высокие температуры плавления. Кроме того, продукты реакции не всегда полностью достигают состояния равновесия. Подобные методические трудности могут быть устранены, что позволит достичь более высокой точности. Наиболее точными калориметрами для определения тепловых эффектов при смешении жидких металлов в настоящее время являются приборы, разработанные Виттигом и Хубером, Клеппа, а также довольно дорогие калориметры Кальве. Для реакций в твердой фазе с малой энтальпией широко применяется адиабатический калориметр Денча.

По-видимому, наиболее важной из последних разработок в области калориметрии для металлургических целей является применение Доде и Гердяняном высокочувствительного калориметра Кальве для определения квазипарциальных реакций газов с металлами при повышенных температурах.

Однако большинство известных значений теплот образования основано на дифференциальных методах. Как уже было упомянуто, для этих методов характерна более значительная погрешность, и начальные измерения следует проводить с гораздо большей точностью, чем обычные калориметрические расчеты, чтобы получить конечные значения с одинаковой точностью. В частности, это относится к калориметрии сгорания.

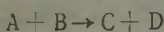
Все критические замечания относятся и к методу калориметрии растворов, требующему большего времени, чем непосредственная калориметрия. Преимущества метода заключаются в широте области его применения и в том, что металлы и их соединения можно исследовать в любом агрегатном состоянии. В связи с этим метод может быть использован для изучения тепловых эффектов, обусловленных затвердеванием при старении или другими замедленными превращениями. Сплавы перед растворением можно подвергать любой термической обработке. Этот метод оказался единственным, пригодным для измерения зависимости энергии порошков от размеров частиц, т. е. поверхностной энергии [166]. Поскольку такие тепловые эффекты имеют обычно малую величину, для их измерения необходима очень большая точность при определении теплот растворения. Дифференциальный калориметр растворения, разработанный Баком, наиболее отвечает этим требованиям.

Ошибку в методе калориметрии растворения можно еще уменьшить, если один из компонентов системы использовать как растворитель, например ртуть для амальгам или воду для гидратов; следует выбирать такой растворитель, теплота растворения компонентов в котором будет низкой. Наиболее известны калориметры с жидким оловом (Тикнора и Бевера).

Значения теплоемкостей могут быть получены по результатам измерения энтальпии методом погружения в тех случаях, когда исследуемое вещество в рассматриваемом интервале температур, кроме плавления, не подвергается никаким превращениям. В тех случаях, когда такие превращения происходят, в частности при переходах из упорядоченного состояния в неупорядоченное, необходимо применять прямые методы определения теплоемкости, что требует большого опыта и тщательности работы экспериментаторов.

## 2. Равновесные системы, включающие газовую фазу

Изменение стандартной энергии Гиббса химической реакции можно вычислить по калориметрическим данным об энтальпии и энтропии реакции. Из предыдущего раздела ясно, что калориметрические данные должны быть объединены для получения изменения энергии Гиббса, поэтому в большинстве случаев предпочтительнее определить изменение стандартной энергии Гиббса при заданной температуре по величине константы равновесия при этой температуре. Для определения константы равновесия реакции



необходимо знать активности компонентов в равновесном состоянии, поскольку

$$K = a_C a_D / (a_A a_B) = \exp [-\Delta G^\circ / (RT)]. \quad (99)$$

Простейшей является химическая реакция, которая включает газовую и чистую конденсированную фазы или только одну из фаз, или газообразную фазу и разбавленные растворы конденсированной фазы. В этих случаях константа равновесия имеет следующие простые выражения:

$$K = p_A \text{ для реакции } \langle A \rangle \rightarrow (A),$$

$$K = 1/p_B \text{ для реакции } \langle A \rangle + (B) \rightarrow AB,$$

$$K' = c_{[A]} p_A \text{ для реакции } \langle A \rangle \rightarrow [A],$$

A и B — либо твердые вещества, либо жидкости.

Значение константы  $K'$  может быть найдено при условии, что атомы A в растворе слабо взаимодействуют с любыми атомами других веществ. Это требование обычно выполняется, если концентрация A в растворе  $\leq 1\%$ .

При измерении равновесия в высокотемпературных системах, включающих газовые фазы, находящиеся при  $p > 1$  ат, создаются значительные экспериментальные трудности, поэтому последующее изложение будет ограничено такими случаями, когда общее давление газовых фаз индивидуальных веществ или смесей будет  $\leq 1$  ат. Даже и при этих ограничениях имеется несколько вариантов каждой отдельной методики, предназначенной для соответствующей реакции, но здесь будут рассмотрены только типичные примеры. К настоящему времени опубликованы более обширные обзоры [167, 168] высокотемпературных экспериментальных методов по сравнению с представленными в данной книге.

*Константа равновесия для реакций испарения.* Данный параметр в случае испарения чистого твердого вещества или жидкости будет содержать только парциальное давление парообразной составляющей. Если парообразная составляющая представляет собой газ простого состава, то константа равновесия равна давлению насыщения твердого вещества. Многие металлы испаряются, образуя в газовой фазе простые атомы или незначительное количество многоатомных молекул. Например, в большинстве экспериментальных исследований газы в состоянии равновесия с медью, серебром и золотом содержат в основном моноатомные составляющие и незначительное количество газообразных молекул.



этих металлов. Поэтому измерить давление пара этих элементов можно на простом приборе и при простых допущениях. Однако известны многочисленные примеры, когда газовая фаза представляет собой сложную смесь молекул; например, при испарении  $\text{MoO}_3$  при 800—1000 К в газовой фазе в больших количествах образуются молекулы  $\text{Mo}_3\text{O}_9$ ,  $\text{Mo}_4\text{O}_{12}$  и  $\text{Mo}_5\text{O}_{15}$ . Для таких систем давление насыщенного пара может быть замерено по методике, которая позволяет сразу измерить общее давление, а константы равновесия для процессов испарения  $3\text{MoO}_3$  (тв.)  $\rightarrow$   $\text{Mo}_3\text{O}_9$  (газ),  $4\text{MoO}_3$  (тв.)  $\rightarrow$   $\text{Mo}_4\text{O}_{12}$  (газ),  $5\text{MoO}_3$  (тв.)  $\rightarrow$   $\text{Mo}_5\text{O}_{15}$  (газ) нельзя получить таким простым измерением, поэтому необходима методика раздельного измерения давления каждого газообразного вещества. Эта обычная трудность и осложняет эксперимент тем, что требуется высокая,  $\pm 1\%$ , точность.

### Статические методы измерения давления пара

Прямое измерение давления с помощью манометров играет незначительную роль в термодинамике высоких температур, в основном из-за проблем, связанных с материалами конструкции.

Дженкинс [169] использовал статический манометр для измерения давления пара жидкого цинка. Жидкий металл помещали в U-образную кварцевую трубку, одно колено которой закрыто и содержит только пар металла, находящийся в равновесии с жидким металлом. Другое, открытое, колено соединено с буферной колбой, заполненной азотом, давление которого можно измерить ртутным манометром. Давление азота можно изменять, чтобы уравновесить давление паров цинка. При 900—1250 К оно составило 20—1500 мм рт. ст.

Для прямого измерения давления пара Фишер с сотрудниками [170] сконструировали прибор, в котором цилиндрический молибденовый сосуд погружается в расплавленное олово, находящееся в кварцевом сосуде с крышкой. Прибор был использован для определения давления пара галогенидов алюминия. С повышением температуры пары галогенида оказывают давление на расплавленное олово, цилиндрический сосуд поднимается и его движение передается пружине; происходящее при этом сжатие пружины регистрируется указателем. Затем в прибор вводят инертный газ до тех пор, пока указатель не возвращается в исходное положение; давление газа фиксируют по ртутному манометру. Таким способом можно измерить давления от самых незначительных до атмосферного, причем воспроизводимость значений составляет 0,1 мм рт. ст.

И наконец, давление пара жидкого теллура было измерено прямым методом с использованием кварцевого спирального манометра [171] и манометра Бурдона [172]. В спиральном манометре сплюснутая кварцевая трубка образует спираль, один конец ее соединен с сосудом, в который помещен образец. Другой конец спирали соединен с зеркальцем. Этот конец помещен внутрь другого сосуда, в котором можно регулировать давление. При нагревании кварцевая спираль прибора деформируется, а давление, равное давлению паров образца, будет создаваться во втором сосуде, возвращая указатель в нулевое положение. В манометре Бурдона спираль заменена сплюснутой тонкостенной колбой, в которую помещают образец. Снова разность давлений между давлением пара образца и давлением в сосуде должна быть снижена до нуля, чтобы вернуть указатель в нулевое положение. Результаты измерения давления пара жидкого теллура, полученные этими двумя способами, очень хорошо согласуются и охватывают область давлений от 0,5 до 200 мм рт. ст. в диапазоне 750—1125 К. Эти методы можно назвать статическими, поскольку не происходит заметного перемещения испаряемого материала ни внутри, ни снаружи прибора.

*Статический метод (с использованием излучения).* Давление пара в замкнутой системе можно измерить, определив количество атомов или молекул парообразного образца в определенном объеме пара. Определить давление пара можно по нескольким калибровочным точкам или по результатам других методик. Оптическую абсорбцию или эмиссию применяют до  $t \approx 1000^\circ\text{C}$ , при этих температурах конденсированный образец и его пары можно помещать в кварцевый сосуд.

Авторы работы [173] определяли концентрацию ртути в парах амальгамаллия в равновесных условиях, измеряя поглощения световых волн, соответствующих резонансным линиям ртути. Этим способом авторам удалось измерить

давления порядка  $10^{-3}$  мм рт. ст. Пойндекстер [174] ионизационным манометром измерял давления паров амальгам щелочных металлов в пределах от  $10^{-2}$  до  $10^{-8}$  мм рт. ст.

Авторы работы [175] использовали абсорбционно-спектроскопический метод для измерения давления пара цинка в шести образцах  $\alpha$ -бронз при 650—970 °С. Смеси различных составов были запаяны в абсорбционном сосуде из прозрачного кварца (рис. 56), который расположен в трубчатой печи с прозрачными торцами. Свечение искрового источника, имеющего два цинковых электрода, проходит через оптически плоскую часть сосуда, которая удерживает пары цинка на двух плоскостях, отстоящих друг от друга на 0,8 мм. Проходящий свет анализируют спектроскопическим методом и регистрируют на фотопластинке, на которой фиксируется ступенчатая зависимость интенсивности от плотности с помощью источника с вольфрамовой нитью. Были сделаны фотометрические наблюдения двух резонансных линий в спектре цинка; линия 0,3035 мкм не поглощает и поэтому исполь-

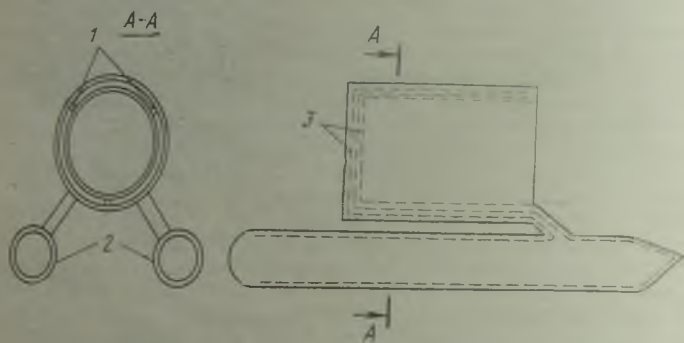


Рис. 56. Светопоглощающая ячейка для пара цинка:

1 — кварцевые распорки; 2 — трубки для образцов; 3 — плоскость, параллельная оптически плоским отверстиям

зуется как стандарт для измерения поглощения линии 0,3076 мкм. Соотношение между поглощением, выраженное в виде логарифмического отношения интенсивности двух спектральных линий, давлением пара  $p$  и абсолютной температурой  $T$  представлено уравнением

$$-\lg(I_{3076}/I_{3035}) = k(p, T)d,$$

где  $k$  — постоянная;  $I$  — коэффициент поглощения;  $d$  — ширина интервала поглощения. Чтобы подтвердить этот закон и определить значение коэффициента поглощения, были сделаны предварительные измерения на образце жидкого цинка в интервале 450—745 °С.

Определение парциального давления компонентов в паре над сплавами не исчерпывается методом оптической абсорбции. Смеси атомных и молекулярных составляющих в паровой фазе над твердым веществом по существу могут быть измерены отдельно, поскольку линия поглощения, соответствующая возбуждению атомных составляющих, может находиться в другой части спектра по отношению к линии, соответствующей молекулярной составляющей. Райс и Рейгон [176] исследовали смесь  $\text{Bi}-\text{Bi}_2$  над жидким висмутом в присутствии свинца для обеспечения независимой проверки точности метода.

Оптическая плотность атомного висмута была измерена при 770—1280 К, длине волны 0,3067 мкм и соответствовала давлениям  $2 \cdot 10^{-8}$  —  $10^{-3}$  ат. Для присутствующих атомов свинца измерения провели при 0,2833 мкм в том же температурном интервале, где давление пара свинца изменялось от  $3 \cdot 10^{-8}$  до  $2 \cdot 10^{-3}$  ат.

Тот факт, что давление пара подчиняется температурной зависимости Клайпейрона, позволяет получить давления пара этих составляющих непосредственно по результатам измерений оптической плотности для моноатомного парового висмута. Эта система подчиняется простому закону поглощения только при

низких давлениях и заметно отклоняется от этого закона при высоких давлениях. Математическая обработка, включающая экстраполирование области действия закона Бира с использованием уравнения Клаузиуса—Клапейрона, позволяет интерпретировать экспериментальную кривую поглощения. Было обнаружено, что присутствие инертного газа (гелия) при постоянном давлении упрощает абсорбцию атомных составляющих, поэтому можно рассчитать парциальное давление  $p_{Bi}$ . Теплота испарения свинца, которая была получена в этом исследовании,  $\lambda_e = 47\,240 \pm 850$  кал, хорошо согласуется с ранее опубликованными данными.

Более тщательно были выполнены исследования теллуридов свинца и олова в работе [177]. Эти соединения испаряли независимо одно от другого, поэтому давления паров  $PbTe$  и  $SnTe$  измеряли обычными методами [178, 179]. Экспериментальная методика предусматривает измерения оптических плотностей паровой фазы, создаваемой  $Te_2$  и молекулами  $PbTe$  или  $SnTe$  в пределах составов твердых сплавов ( $N_{Pb} = 0,05 \div 0,534$ ;  $N_{Sn} = 0,483 \div 0,504$ ) при длине волны, пропускаемой интерференционными фильтрами из спектра, создаваемого ртутной лампой. Соотношение давления и оптической плотности для  $Te_2$  было определено в калибровочных опытах, выполненных с чистым теллуром, а это соотношение для молекул  $PbTe$  и  $SnTe$  было получено в опытах советских исследователей обычными методами определения давления пара.

Абсорбционные ячейки обычно изготавливают из кварца, но это не является обязательным условием. Можно работать и с керамическими ячейками, имеющими два отверстия и установленными в вакуумной печи, выполняющей функцию контейнера равновесного пара. Вследствие эффузии пара из ячейки в окружающее разреженное пространство необходимо тщательно исследовать распространение световых волн через паровую фазу. Такие явления должны быть изучены в калибровочных опытах.

#### *Равновесие между газовой и конденсированной фазами в замкнутой системе*

Харгривс применил метод, основанный на определении температуры конденсации или точки росы [180], впервые предложенный в 1889 г. Он пользовался электрической печью с независимым нагревом обеих ее частей. Исследуемый образец латуни 1 (рис. 57) помещается в ту часть эвакуированной кварцевой трубки, кото-

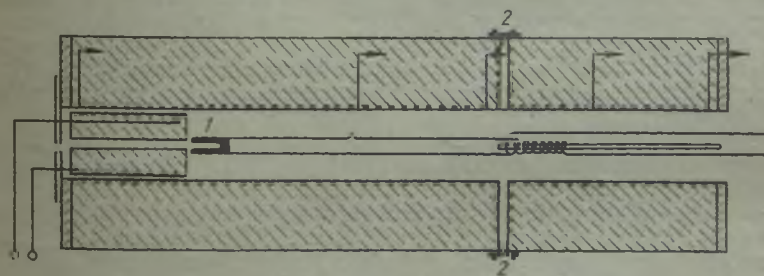


Рис. 57. Прибор для определения точки росы паров металлов

рая находится в более горячем пространстве печи. Оба конца кварцевой трубки снабжены маленькими вводными трубками, служащими чехлами для термопар. Сначала печь нагревают до необходимой температуры, а затем ту ее часть, которая свободна от образца, медленно охлаждают, при этом за более холодной частью кварцевой трубки наблюдают через специальные окошечки 2. При определенной температуре, измеряемой термопарой, чистый цинк конденсируется в виде маленьких капель. Посредством повторных нагревов и охлаждений этой части трубки температуру конденсации паров цинка можно определить с точностью  $\pm 1^\circ C$ . Давление, фиксируемое при этой температуре, и будет равно давлению пара цинка, входящего в состав образца латуни 1. Этот метод можно применять

не только для определения давлений паров металлов, но также и в других случаях, например для определения давления пара тетрахлорида титана в системе  $2(\text{TiCl}_3) = (\text{TiCl}_2) + (\text{TiCl}_4)$ , для исследования которой необходимо знать давление паров чистого  $\text{TiCl}_4$ .

Метод Харгривиса в настоящее время исчерпал свои возможности. Герасименко [181] разработал аналогичный метод, называемый изопиестическим. Суть его заключается в достижении равновесного давления паров образца сплава, нагреваемого до высокой температуры в запаянном конце трубки, и чистого летучего компонента сплава, находящегося в низкотемпературной зоне. По этой методике измеряют температуры горячего и холодного концов трубки и определяют равновесный состав сплава. Активность летучего компонента в сплаве при температуре горячего конца трубки рассчитывают, используя известную зависимость давления пара от температуры для этого компонента. Усовершенствованный методика позволяет загружать в нагретый конец трубки серию образцов нескольких сплавов, нагреваемых в некотором интервале температур, а не при постоянной температуре. Поскольку активность летучего компонента в сплавах изменяется с температурой, последовательный анализ образцов сплава позволяет получать несколько величин за один опыт.

Комарек и Сильвер [182] предложили изящное применение этого метода, комбинируя методику, используемую Кубашевским и Денчем, для определения парциальных молярных энергий Гиббса раствора кислорода в металлах подгруппы титана. В этих экспериментах образцы, содержащие, например, титан и оксид щелочноземельного металла  $\text{MgO}$ , были помещены в нагрываемый конец запаянной трубки с определенным градиентом температуры, а избыток чистого щелочноземельного металла — в холодный конец трубки. Реакцию проводили до достижения состояния равновесия, при котором парциальное давление кислорода  $[\text{O}]_{\text{Tl}} + 0,5(\text{O}_2) = (\text{MgO})$ . Изменяя давление пара щелочноземельного металла в каждом опыте, получают изменение химического потенциала кислорода в системе  $\text{Mg} + \text{MgO}$  и, следовательно, в сплаве  $[\text{O}]_{\text{Tl}}$ . Содержание кислорода в сплавах рассчитывают по увеличению массы образцов после достижения равновесия.

Ричардсон и Вебб [183] применяли изопиестический метод для определения активности свинца в жидких смесях  $\text{PbO}-\text{SiO}_2$ , приводя в равновесие пробу шлака из одного тигля с корольком жидкого свинца из другого тигля. Две системы конденсированных фаз помещены в большой тигель, и равновесие достигается при условии, что давления оксида свинца в жидком силикате и растворенного в металлическом образце равны. Поскольку последний раствор очень разбавлен и, следовательно, подчиняется закону Генри, активность оксида свинца в силикате может быть получена из соотношения содержаний кислорода в металле и свинце в состоянии насыщения и равновесия с чистым оксидом при одинаковой температуре.

Экспериментатору будут интересны усовершенствования прибора для измерения давления диссоциации сульфидов [184] (рис. 58, а). Исследуемый сульфид, в котором металл имеет наибольшую валентность, помещают в ампулу А (показана увеличенной), которая нагревается до нужной температуры. Давление паров серы над сульфидом измеряют каждый раз после удаления из него части серы, содержание которой определяют отдельно. Измерение проводят при помощи кварцевого спирального манометра<sup>1</sup>. Чтобы отобрать часть паров серы при их равновесном давлении, применяют так называемый серный клапан, предложенный Боденштейном. Трубка, ведущая к приемнику серы, сужается на участке В до диаметра, равного 0,5 мм (рис. 58, б). Охлаждение водой, протекающей через оболочку на участке В, приводит к образованию серной пробки, которая при длине 1—3 мм является вакуумным уплотнением. Если пробку разрушить, то сера перегонится в трубку ВС, служащую приемником. Чтобы измерить количество серы, перешедшей из А, каждая фракция конденсируется в разных местах

<sup>1</sup> Кварцевый спиральный манометр был предложен для этих целей Боденштейном [185]. Подробное описание этого прибора и опытов с применением его для определения давления паров галогенидов индия дано Робертом [186].

приемника при помощи подвижного устройства *D* с охлаждающей смесью из твердой углекислоты и спирта. Конденсации серы в других частях прибора удается избежать, нагревая их до температуры, превышающей температуру нагретого сосуда *A*. В конце каждого опыта трубку *BC* разрезают на части и осадки серы анализируют. Следует отметить, что весь прибор изготавливается из одного

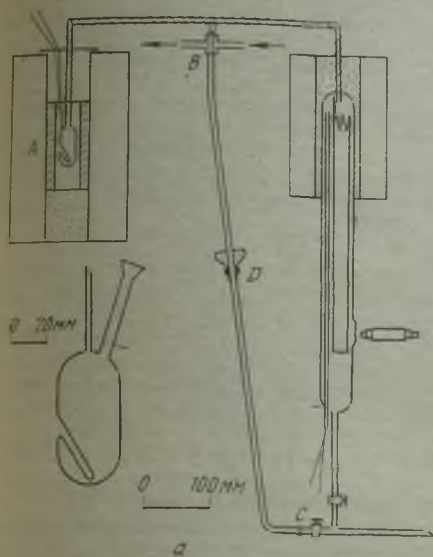
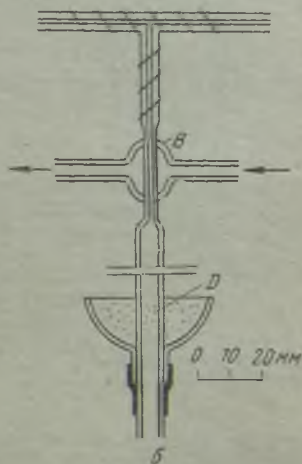


Рис. 58. Прибор (а) для термического разложения, измерения давления паров сульфидов и «серный клапан» б)



материала, а для тугоплавких сульфидов, таких как, например, сульфид платины, необходимо использовать прозрачный кварц.

Аналогичное устройство применяют и для исследования фосфидов. Этот метод был подробно описан Харальдсеном [187], а в общих чертах в работе [188].

Поскольку фосфор не образует такой плотной пробки, как сера, диаметр «фосфорного клапана» должен быть  $\leq 0,33$  мм, а длина охлаждаемой части  $\geq 1,5$  см. Для конденсации отдельных отгонов фосфора прямая приемная трубка непригодна, так как опыт может продолжаться в течение нескольких недель. Вместо этого применяют резервуары *I—II*, имеющие форму гребня [189] (рис. 59). Каждый зубец (*I—3*) охлаждается поочередно и оттаивается, когда образуется фосфорный клапан.

Давления паров галогенидов редко измеряют непосредственно, так как они невелики. Бильтц и Фишер [190] измеряли давления паров галогенидов в соединениях  $\text{AuCl}$ ,  $\text{AuBr}$  и в системе  $\text{CuCl}_2$ — $\text{CuCl}$  при помощи статического метода и с использованием эталонного прибора. В качестве манометрической жидкости применяли сиропообразную фосфорную кислоту. Для продолжительных опытов так называемые хлоростойкие замазки непригодны, поэтому все присоединяемые части аппаратуры, соприкасающиеся с хлором, должны быть целлофановыми. Однако для некоторых галогенидов, давление диссоциации которых может быть определено непосредственно, более пригодными являются динамические методы.

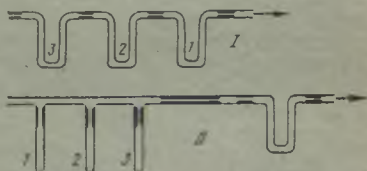
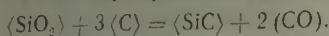


Рис. 59. Трубки для конденсации фракций фосфора

Многие процессы, имеющие важное значение в металлургии, включают восстановление углеродом с образованием оксида углерода, например:



Такие реакции можно изучать, определяя давления окиси углерода. Статический метод не всегда удобен вследствие того, что, как правило, приходится проводить опыты при высоких температурах. Однако Бруннер [191] дал описание прибора, используемого им для исследования некоторых реакций, включая и упомянутую выше, при 1300—1700 °С. Прибор перед началом каждого опыта подвергали продолжительному нагреву в вакууме для удаления примесей и окклюдированных газов. Затем графитовый тигель, находящийся в печи, заполняли тонко измельченной смесью угля и оксида, взятых в стехиометрической пропорции. Объектом наблюдения в опыте являлся ход изменения давления. Измерения проводили при давлениях выше и ниже равновесного, которое затем определяли интерполяцией.

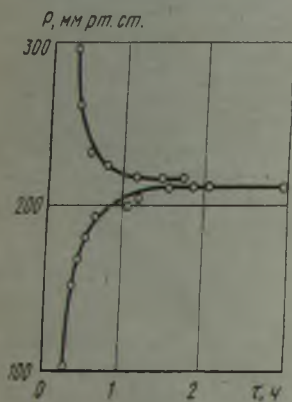


Рис. 60. Достижение равновесного давления пара от более высокого и от более низкого давлений

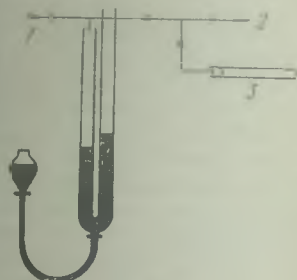


Рис. 61. Прибор Сиверта для определения растворимости газов в металлах: 1 — ввод газа; 2 — к насосу; 3 — реакционная трубка

Статические методы измерения давлений паров в случае, если они вообще применимы, следует предпочесть динамическим методам. Правильность равновесного значения обеспечивается тем, что одно и то же равновесное состояние достигается в результате как понижения температуры от более высокой, так и повышения температуры от более низкой (рис. 60).

При изучении таких равновесий необходимо принимать во внимание молекулярное состояние летучего компонента. Если он существует более чем в одной форме (например,  $\text{S}_2$ ,  $\text{S}_4$ ,  $\text{S}_6$ ,  $\text{S}_8$ ;  $\text{P}_2$ ,  $\text{P}_4$ ;  $\text{Bi}$ ,  $\text{Bi}_2$ ), его равновесие диссоциации при температуре опыта должно быть известно и использоваться при вычислении результатов. В этих случаях необходим масс-спектрометр.

Сивертс и др., Стесси и Джонсон, Смителс, Рэнси и др. изучали растворимость газов в металлах, в частности водорода, азота и кислорода. Поскольку данные, приведенные в этих работах, относятся к условиям равновесия, их можно использовать для оценки термодинамических данных для фазы раствора и даже для соединений металла с газообразным элементом, в котором металл имеет низшую валентность.

Наиболее удобный метод для определения растворимости газов был предложен Сивертсом [192]. Металл нагревают в кварцевой или фарфоровой трубке, соединенной с бюреткой (рис. 61), которая в свою очередь соединена при помощи трехходового крана с насосом и газовым баллоном. В реакционное пространство вводят измеренный объем газа, и уменьшение этого объема вследствие растворения наблюдают по изменению уровня жидкости в бюретке. Растворимость газов при данном давлении измеряется, таким образом, непосредственно.

Значительные успехи были достигнуты при измерении растворимости газов в жидких металлах и сплавах с использованием индукционного нагрева. В работе [193] описан аппарат для измерения растворимости водорода в жидком железе

и сплавах на его основе при  $\sim 1600^\circ\text{C}$  (рис. 62). Поскольку жидкий металл одновременно нагревается и перемешивается в тигле, помещенном в водоохлаждаемой кварцевой трубке, проницаемость контейнера, которая является существенным источником ошибки в аппарате Сивертса, может быть уменьшена до пренебрежимо малых величин. Горячий объем аппарата должен быть заполнен так, чтобы объем «мертвого» пространства был равен  $40\text{ см}^3$ . Равновесие между металлом и газом в этом случае наступает через 5 мин.

Температуру расплава замеряли оптическим пирометром с точностью  $\pm 2^\circ\text{C}$ . На основании результатов различных десяти опытов получили растворимость в чистом железе при  $1592^\circ\text{C}$ , равную  $(24,47 \pm 0,24) \cdot 10^{-4} \%$ .

При измерении горячего объема аппарата инертный газ замещали газом, растворимым в жидком металле. Чтобы воспроизвести с достаточной точностью температурные градиенты в аппарате, в качестве эталонного использовали газ с теплоемкостью и теплопроводностью, близкими, насколько возможно, к этим параметрам исследуемого газа. Так, например, при тарировании аппарата для изучения растворимости водорода в жидких металлах использовали гелий, а в аппарате для изучения растворимости кислорода или азота в качестве эталонного газа использовали аргон.

#### Динамические методы измерения давления пара

Наиболее известным термохимическим методом, который можно считать подлинно динамическим, является определение температуры кипения вещества. Этим методом определяют температуру, при которой давление пара вещества равно давлению окружающей его атмосферы.

Ранние попытки применить этот метод к металлам были не очень удачными, вероятно, вследствие пористости содержащего образец сосуда, который обычно изготавливали из графита: полученные давления пара были слишком низкими. Фишер [194] улучшил метод Раффа [195], используя для тигля совершенно непроницаемый материал, а также устранив другие, менее значительные, источники ошибок.

По методу Раффа отмечают температуру, при которой происходит резкое уменьшение массы вещества; эта температура соответствует точке кипения. Вещество помещают в тигель, подвешенный к пружинным весам внутри печи.

Температуру кипения определяют по излому на кривой зависимости массы от температуры. Недостаток метода в том, что излом на кривой при кипении не всегда отчетливо заметен, кроме того, поскольку наблюдения ведут при изменяющейся температуре, определение температуры кипения вещества сопряжено с некоторой погрешностью.

Метод Раффа модифицировали Фишер и Ральфс [196], проводя измерения при постоянной температуре и переменном давлении. В этом случае точка на кривой, соответствующая температуре кипения, более заметна. Прибор, применявшийся ими для исследования галогенидов алюминия, изображен на рис. 63.

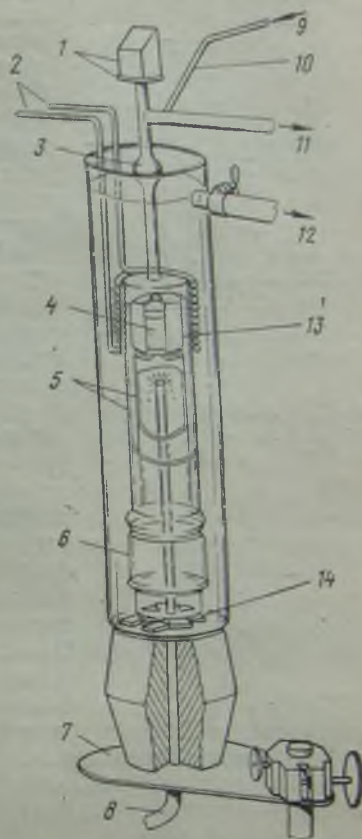


Рис. 62 Прибор для измерения растворимости водорода в жидких металлах с использованием индукционного нагрева [193]:

1 — смотровые стекло и призма; 2 — подвод энергии к индукционной катушке; 3 — шарнирное соединение; 4 — расплав; 5 — камера из стекла марки «Викор»; 6 — притертый стеклянный стакан; 7 — регулируемая опора; 8 — ввод охлаждающей воды; 9 — подача газа; 10 — капиллярная трубка; 11 — к вакуумной камере; 12 — вывод охлаждающей воды; 13 — узел тигля из глинозема; 14 — водоохлаждаемая рубашка и перемычка из плексигласа

Ампулу с веществом подвешивают на стальной пружине, массу определяют по положению указателя А.

В методах, применявшихся Лейтгелем [197] и Фишером [194] для определения точек кипения при постоянном давлении, пористость вмещающего сосуда сказывается на результатах в меньшей мере, чем в методе Раффа. Оба исследователя определяли температуры кипения металлов и сплавов в интервале 700—1750 °С. Лейтгель пользовался закрытым графитовым тиглем и терпарой для определения температуры, а Фишер — тиглем и трубкой из оксида алюминия, заканчивающейся полым графитовым цилиндром, целиком погружаемым в расплав при оптическом определении температуры.

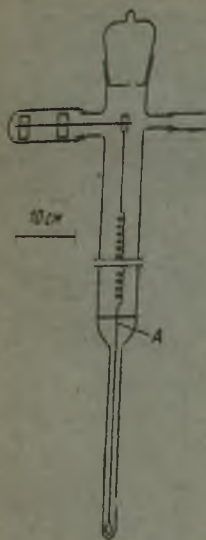


Рис. 63. Прибор Раффа для определения точек кипения

Точка кипения фиксируется по четко выраженной остановке в ходе повышения температуры. Ее измеренная величина может быть выше истинной лишь в результате перегрева, но такая ошибка незначительна, по крайней мере, для металлических систем [194] и лежит в пределах точности температурных наблюдений.

Даже такую малую ошибку можно устранить, применяя конденсационный метод, при котором температура пара измеряется на различной высоте над кипящей жидкостью. На некотором расстоянии от поверхности жидкости, где ее пар конденсируется, температура остается постоянной и равной точке кипения жидкости при давлении буферного газа. Этот метод дает весьма надежные величины, но применим только при температурах, при которых можно использовать терпары (<1500 °С). Один из таких приборов, который применялся Фишером и Ральфсом [196] для галогенидов алюминия, изображен на рис. 64. В качестве буферного газа использовался водород. Температура во время кипения оставалась постоянной на расстоянии 3—6 см над поверхностью жидкости.

Авторы работы [198] отдавали предпочтение простому методу определения температуры кипения вещества при заданном давлении, разработанному Бауэром

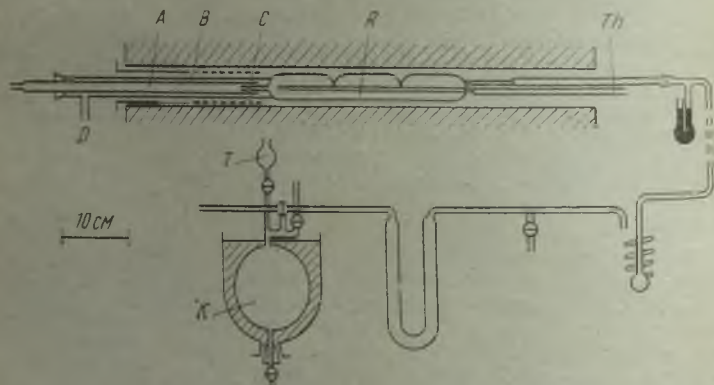


Рис. 64. Прибор, применяемый в методе переноса с использованием газа-носителя (сосуд К изображен в уменьшенном масштабе)

и Бруннером [199]. Буферный газ, содержащийся в сосуде испарения, был отделен от большого объема газа ртутной пробкой в горизонтальном стеклянном капилляре. При постепенном повышении температуры движение пробки становилось ускоренным к моменту достижения температуры кипения.



Бартон и Блум [200] при изучении давления пара различных галогенидов металлов приняли дополнительные меры для предотвращения выделения пузырьков азота через расплав. Согласно применяемой ими методике можно исключить перегрев, часто возникающий в жидкостях с относительно низкой теплопроводностью. В этом приборе точку кипения замеряют термопарой, расположенной ниже поверхности жидкости и помещенной в двойную борсилиманитовую трубку, по которой проходит газообразный азот до дна расплава. Абсолютные давления паров хлоридов натрия и калия были сопоставлены с данными, полученными методом переноса, применяемым с целью получения отношения содержаний мономера и димера в этих парах как функции температуры и, следовательно, теплоты димеризации.

*Метод переноса.* Наиболее общий динамический метод определения давления пара часто называют методом переноса. Для измерения давления пара металла или летучего компонента бинарного металлического сплава над исследуемым веществом пропускают устойчивый поток инертного газа с определенной скоростью и при постоянной температуре. Этот газ вытесняет пар или летучий компонент вещества со скоростью, которая зависит от их относительных давлений и скорости движения газовой струи. В более холодной части прибора пар конденсируется или абсорбируется, либо связывается химически. Скорость вытеснения пара измеряется при различных скоростях газовой струи. Теоретически насыщение должно достигаться при скорости, равной нулю.

В полностью изотермической системе насыщение достигается при нулевой скорости потока газа, и давление пара можно определить экстраполяцией к нулевой скорости. Давление, определяемое экстраполяцией, должно быть равно величине, измеренной статическими методами. Обычно в высокотемпературной системе, в которой существует температурный градиент между образцами, находящимися в центре и в холодном конце печи, где анализируется давление, насыщение достигается при низких скоростях потока, а ошибка возникает при экстраполяции до нулевой скорости транспортируемого газа.

Авторы работы [201], изучая давление паров золота методом переноса, нашли, что насыщение достигается в более широких пределах скоростей потока, и реакционная трубка должна иметь большую поверхность испарения. Эти результаты показаны на рис. 65.

Если скорости потока низки, то полученные результаты искажаются, поскольку атомы золота диффундируют при более низком температурном градиенте со скоростями иными, чем у атомов аргона. Это приводит к более высокой, чем равновесная, кажущейся скорости испарения.

При высоких скоростях потока время контакта транспортирующего газа с образцом недостаточно для достижения насыщения. Мертенс [202] исследовал перенос для случая ламинарного потока транспортирующего газа над конденсированной фазой, которая покрывает стенки реакционной трубки на определенную длину в каждой температурной зоне печи. На основе экспериментов был сделан вывод о том, что может быть получена большая область, для которой измеренное давление пара не зависит от скорости проходящего газа, если конденсируемая фаза изменяет картину обтекания газа, подтверждая, что в типичной реальной системе газ создает турбулентный поток вокруг образца. Такой теоретический анализ имеет ограниченное применение.

Парциальные давления, мм рт. ст., вычисляются на основании измеренных значений объемов перенесенного вещества  $V_{ТВ}$  и транспортирующего газа  $V_{Г}$  при нормальных условиях, считая, что соблюдается закон Бойля, из уравнения

$$p_{ТВ} = 760 V_{ТВ} / (V_{Г} + V_{ТВ}).$$

Этот метод обычно широко применяют для органических и неорганических соединений при сравнительно низких температурах. Для более высоких температур его впервые применил Вартенберг [203] при исследовании металлов; сконструированный им прибор с незначительными изменениями употреблялся в последующих работах с неорганическими солями и металлическими системами [204]. Схематическое изображение прибора (рис. 66) взято из работы [205].

Трубка, помещенная в печь, по обе стороны исследуемого образца имеет сужения для уменьшения обратной диффузии пара, идущей особенно активно

в случаях применения водорода. Поэтому, когда это возможно, следует использовать более тяжелый газ аргон. Применяемый газ должен быть достаточно чистым. Общее количество газа и среднюю скорость струи измеряют газовым счетчиком, поскольку основной измеряемой величиной является общий объем газа, прошедший за данный промежуток времени, а не скорость в каждый данный момент.

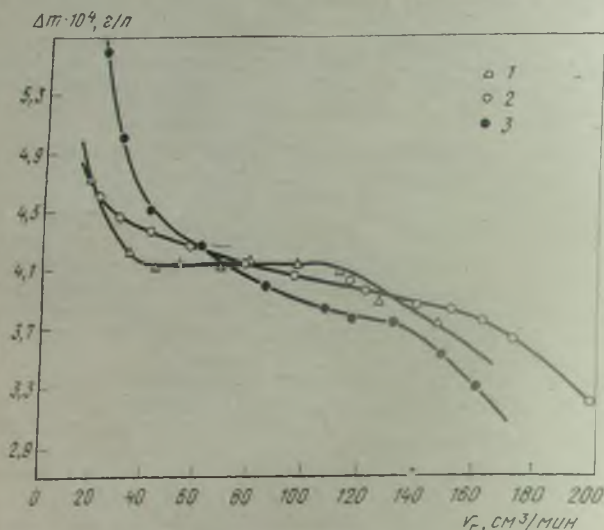


Рис. 65 Кажущееся давление пара золота, полученное методом переноса как отношение величины образца к диаметру реакционной трубки:

1 — большие гранулы с пробками, почти заполняющие поперечное сечение на каждой стороне образца; 2 — небольшие гранулы с пробками; 3 — небольшие гранулы без пробок

Перед опытом печь, установленную на колесах, отводят от той части трубки, в которой находится образец, печь отодвигают влево (см. рис. 66), и температура в печи поднимается градусов на 50 выше требуемой конечной величины. Когда печь устанавливают в нормальное рабочее положение, то исследуемый образец быстро нагревается, а температура печи падает приблизительно до требуемой.



Рис. 66 Устройство для измерения давлений паров по методу переноса:

1 — трубка для термопары (железо); 2 — лодочка

В приборе, которым пользовались Фишер и Ральфс [196] для изучения галогенидов алюминия, реакционное и конденсационное пространства соединялись нагреваемой трубкой. Это дало возможность пропускать газ очень медленно, в результате чего обеспечивалось полное насыщение без потери переносимого пара вследствие конденсации его где-либо помимо приемника.

Другой метод, обеспечивающий полный перенос пара медленно движущимся насыщенным газом в конденсационное пространство, оказалось возможным осуществить, воспользовавшись прибором Фишера и Гевера [206]. Этот метод применяли для изучения образования хлорида алюминия при пропускании хлора или хлористого водорода над нагретым оксидом алюминия. Точность ме-

тогда была определена измерением количества перенесенной чистой ртути инертным газом. Основной особенностью этого метода является использование в качестве носителя газа, служащего для разбавления изучаемой газовой фазы и добавляемого в нагреваемую часть прибора с целью перевода насыщенного пара в конденсационную камеру. Насыщенный газ уходит из реакционного пространства *R* (см. рис. 64) через капиллярную трубку *C*. Газ-носитель входит через трубку *D*, смешивается с насыщенным газом в конце *C* и переносит его в пространство *A*. Часть прибора, обозначенная *B*, нагревается с таким расчетом, чтобы поддерживать температуру в *C* выше, чем в *R*.

Если конденсированная фаза представляет собой жидкость, то насыщение газа-носителя происходит быстрее, если газ барботировать через жидкую фазу. Моррис и Зелларс [207] впервые применили этот метод для измерения давления пара жидкой меди при 1450—1600 °С, используя аргон и гелий в качестве газовых носителей. Сужение трубки барботирования сделано до контакта с поверхностью жидкого металла с тем, чтобы создать ярьбу на поверхности. Для отбора пробы равновесного газа исследуемую смесь известного объема пропускают непосредственно над слоем жидкого металла через трубку небольшого диаметра. Содержание меди в измеренном объеме газа определяют по массе конденсата внутри этой трубки.

Методика переноса может быть распространена и на тот случай, когда газ-носитель вступает в реакцию с конденсированной фазой, образуя газообразные продукты. Кроме того, большое преимущество такой конструкции реакционной камеры состоит в том, что газ и твердые фазы тесно контактируют, устанавливая равновесие при определенной скорости потока, при этом на графике зависимости давления пара от скорости потока образуется горизонтальный участок.

Типичные примеры удачных исследований этим методом были приведены Букеем [208], который изучал реакцию



$$[K = p_{\text{P}_2} (p_{\text{H}_2\text{O}}/p_{\text{H}_2})^5, p_{\text{P}_2} = (1/5) p_{\text{H}_2\text{O}}],$$

пропуская водород через реакционную камеру, в которую были помещены таблетки твердых реагентов, перекрывающие большую часть поперечного сечения реакционной трубки. Китченер и Игнатович [209] пропускали водород в смеси с азотом через слой гранул оксида цинка и конденсировали цинк, образующийся согласно реакции



в известном объеме газа-носителя. Так как в этом случае  $p_{\text{Zn}} = p_{\text{H}_2\text{O}}$ , можно рассчитать константу равновесия и, следовательно, энергию Гиббса реакции.

Многие исследователи использовали кислород для определения термодинамических свойств газообразных окислов, которые образуются металлами платиновой группы при высоких температурах [201, 210, 211]. Диоксид платины хорошо изучен в результате исследований, в которых кислород пропускали над нагретыми образцами платины, получая ясно выраженные горизонтальные участки на кривых зависимости кажущегося давления пара от скорости потока (рис. 67).

Вообще при измерении давления паров методом переноса газа испаряющееся вещество собирается в конденсированном состоянии. Для определения давления пара необходимо знать молекулярные составляющие в паровой фазе, чтобы рассчитать  $V_{\text{ТВ}}$  на основании массы сконденсировавшегося образца. Для многих металлов в паровой фазе преобладают мономерные составляющие, а для веществ,

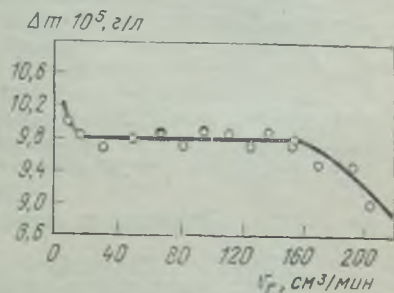
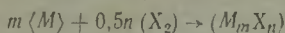


Рис. 67. Потеря массы образцом платины в результате образования оксида при 1398 °С в зависимости от скорости потока кислорода

которые испаряются в виде молекул или пары которых образуются согласно реакции между газом-носителем и конденсированной фазой, обычно необходимо знать состав пара исследуемого образца, чтобы рассчитать его давление.

Для обычной реакции



константа равновесия будет зависеть от парциальных давлений газообразных веществ и активности металла:

$$K = p_{M_m X_n} / (a_M^m p_{X_2}^{0,5n}).$$

Влияние процесса испарения на изменение парциального давления  $X_2$ , например в результате разбавления инертным газом или снижения общего давления газа, будет показывать число атомов  $X$  в газовой фазе. Изучение зависимости парциального давления  $M_m X_n$  от активности  $M$  в сплаве благородного металла будет определяться числом атомов металла в молекуле. Такая методика применима только в тех случаях, когда парообразная фаза сравнительно проста по составу. Если в достаточном количестве образуются полимеры, например  $(MoO_3)_n$ , или металл образует несколько валентных состояний, например  $MX$ ,  $MX_2$ ,  $MX_3$ , или возникает другая осложняющая изучение ситуация, то обычно приходят к решению применять не только эту методику.

#### *Гетерогенные равновесия в некоторых системах*

Методы, применяемые при изучении систем, содержащих два или более газообразных компонента, сходны с описанными в предыдущем разделе. Например, метод переноса используется для определения скорости испарения двух летучих компонентов. Давления их паров определяются и рассматриваются отдельно. Такая система полностью исследуется методами, описанными в предыдущем разделе.

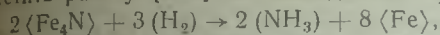
Однако системы, состоящие из нескольких газов, имеют специфические особенности, которые будут рассмотрены ниже. Многие из этих систем были подробно изучены. С методикой их исследования мы ознакомимся на нескольких примерах. Ограничимся рассмотрением реакций между газом и конденсированной фазой, в результате которых возникает, по крайней мере, один летучий продукт. Реакции будем классифицировать не по методам их изучения, а соответственно с тем, какой газ применяют в качестве восстановителя (или окислителя). При изучении большинства равновесных систем в качестве восстановителя применяли водород.

*Система  $H_2$ — $CH_4$ .* Равновесные системы, включающие водород, металлы и их карбиды, а также метан, изучались в работе [212]. Применявшийся метод довольно прост и принципиально не отличается от методов, которые обычно используют для исследования систем, содержащих водород. Частично науглероженный металл нагревается в атмосфере водорода и метана. За ходом реакции наблюдают по изменению давления. Когда давление становится постоянным, газообразную и конденсированную фазы анализируют. При этом необходимо пользоваться наиболее чувствительными методами анализа; ряд таких методов был разработан для этой цели Шенком. При исследовании каждой системы опыты проводятся с рядом различных смесей водорода и метана и систему доводят до равновесия двумя способами — науглероживанием и обезуглероживанием. Газовая смесь циркулирует медленно, и для того, чтобы обеспечить получение истинных равновесных значений, более холодное мертвое пространство в печи доводится до минимального объема с помощью керамических блоков. Все нагреваемые в печах трубки даже из наилучших материалов до известной степени проницаемы для водорода при высоких температурах, в результате чего требуется внести соответствующую поправку. Кроме того, нужна поправка на термическую диффузию в газообразной фазе, поскольку данный метод является статическим.

Кроме систем, состоящих только из одного металла, изучались также системы, включающие бинарные железные сплавы (например, с марганцем или вольфрамом) [213]. Изучение кинетики процесса образования карбидов связано,

однако, с рядом трудностей, которые не поддаются учету, поэтому термодимические параметры, полученные этим способом, не вполне удовлетворительны.

**Система  $H_2-NH_3$ .** Эта равновесная система изучена очень мало; следует отметить работу [214] по исследованию реакции



представляющую значительный интерес. Взвешенное количество оксалата железа помещали в реакционную трубку А (рис. 68) и восстанавливали в струе водорода. Когда в отходящем газе не содержалось больше водяных паров, через трубку, в которой поддерживалась постоянная температура, пропускали смесь водорода и аммиака определенного состава. Содержание аммиака в отходящих газах периодически определяли и, когда оно достигало постоянного значения, газовую смесь заменяли азотом. Затем порошок нитрида железа переводили в тонкостенную боковую трубку, которую запаивали, и порошок подвергался рентгеновскому анализу.

**Система  $H_2-H_2O$ .** Поскольку все металлы получают из руд методами восстановления, термодимические данные о восстановлении металлических оксидов имеют существенное значение; исследованиями в этой области занимались многие ученые.

Статический метод, нашедший широкое применение, был впервые предложен Девиллем в 1870 г. Этим методом впоследствии пользовались многие исследователи, в частности Истмен и Эванс [215], для изучения восстановления оксидов железа водородом. В приборе, изображенном на рис. 69, находится водяной пар; его давление определяется температурой воды в сосуде 1. Водяной пар подается по пирексовой трубке 2 и вступает в реакцию с порошком железа в лодочке 3, которая нагревается до требуемой температуры в кварцевой трубке 4 в печи. К насосу

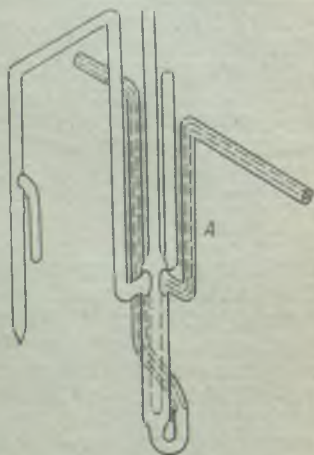


Рис. 68. Стеклоый реакционный сосуд для определения равновесных давлений  $NH_3/H_2$  над железом

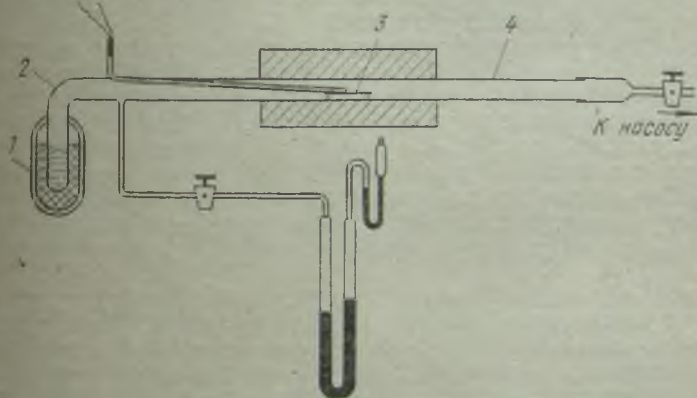


Рис. 69. Прибор для определения равновесных давлений  $H_2O/H_2$  над железом статическим методом

Равновесное давление смеси за вычетом давления водяного пара равно равновесному давлению водорода. Состав твердого тела изменяется либо в результате последовательного действия водяного пара на металл и его соединения при высокой температуре, либо вследствие контролируемого процесса восстановления оксида водородом. Состав рассчитывают по данным об изменении массы в результате этой обработки.

Источником ошибок при таком методе является выделение окклюдированных газов из стенок прибора при нагреве. Поэтому прибор следует хорошо просушивать и эвакуировать; кроме того, перед каждой серией измерений необходимо проводить холостые опыты.

В опытах Истмена и Эванса скорость установления равновесия уменьшалась при повышении содержания кислорода в железе. При содержании кислорода от 0 до 10% и 990 °C необходимое для этого время составило 30—45 мин.

Эммет и Шульц [216] показали, что для равновесной системы  $\text{FeO} + \text{H}_2 = \text{Fe} + \text{H}_2\text{O}$  результаты, полученные статическим и динамическим методами, оказались различными; это расхождение объяснялось влиянием термической диффузии при статических измерениях. Авторы работы [217] исследовали влияние термической диффузии в случае смесей  $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$  при различных температурах и в различном составе. Их результаты можно выразить следующим приближенным эмпирическим соотношением:

$$\lg(\rho_{\text{H}_2\text{O}}/\rho_{\text{H}_2})_{T_2} = [1 + 0,065 \lg(T_2/T_1)] \lg(\rho_{\text{H}_2\text{O}}/\rho_{\text{H}_2})_{T_1} - 0,205 \cdot 10^{-3}(T_2 - T_1), \quad (100)$$

которое описывает опытные данные (400—1021 °C) в пределах  $\pm 0,005$  логарифмической шкалы. Величина  $T_2$  обозначает более высокую, а  $T_1$  — более низкую температуру. Автор [218] указал ошибку, сделанную в работе [217] при обсуждении экспериментальных результатов, и пересчитал некоторые теоретические величины. Это не повлияло на вид уравнения (100), поэтому с экспериментальной целью можно рассчитать отношение  $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$  для горячей зоны любого прибора, зная величину этого отношения для холодной части прибора, т. е. применяя статический метод столь же эффективно, что и динамический метод.

Эти наблюдения нашли подтверждение в исследовании [219] процесса окисления железоникелевых сплавов с высоким содержанием железа при 650—950 °C. Метод Истмена и Эванса оказался пригодным для этой системы, поскольку лишь железо окислялось в исследуемых пределах температур и концентраций. Простота метода, а также надежность получаемых результатов делают его весьма удобным для исследования. Однако при помощи ряда опытов необходимо выяснить, нужно ли вносить поправку на термическую диффузию.

Метод Девилла не вполне применим для равновесных систем с низким давлением водорода и с очень низким давлением пара. Для исследования таких систем следует применять динамические методы.

Оксиды кобальта и никеля, например, восстанавливаются при очень низком давлении водорода. При изучении таких равновесий [216, 220] пар и электролитический водород смешивали в определенной пропорции и пропускали над нагретыми оксидами. Объем исходного кислорода рассчитывали по количеству затраченной электрической энергии, оставшийся пар конденсировали и взвешивали, а содержание оставшегося водорода определяли, пользуясь газометром.

При любых отношениях содержаний водяного пара и водорода необходимо принимать меры предосторожности против термической и обратной диффузии пара до и после его прохождения через пространство, в котором устанавливается равновесие.

Измерения равновесных давлений при более высоких температурах, например в случае расплавленного железа, требуют применения более сложного оборудования и специальных огнеупорных материалов, которые должны быть практически непроницаемыми для газов при нагреве. Наибольшая трудность, встречающаяся на практике, состоит в том, что трубки печи, которые являются газонепроницаемыми при первом нагреве, часто становятся проницаемыми после нескольких повторных нагревов.

Большинство этих трудностей можно преодолеть, если использовать индукционный нагрев. Методы индукционного нагрева были тщательно разработаны сотрудниками Массачусетского технологического института под руководством Чипмана. Основная конструкция прибора (рис. 70) была предложена в работе [221] для изучения равновесия системы  $\text{Si}-\text{O}$  над жидким железом. Сплав на основе железа плавят в алуновом тигле, установленном на трубке, которая служит для прохода газа и соединена с нижним тиглем для быстрого охлаждения

после установления состояния равновесия. Газовые смеси поступают в печь через трубку из тугоплавкого материала, вмонтированную внутрь платинового нагревателя сопротивления, расположенного как можно ближе к расплаву. Чтобы устранить эффект термической диффузии, который может быть значительным при таком способе нагрева, необходимо точно замерять температуру. По показаниям температуры на поверхности расплава, последовательно определяемой с помощью оптического пирометра, строят калибровочные кривые, одновременно замеряя температуру термопарами, вставленными в дно тигля. Истинную температуру определяют, сравнивая показания термопар, входящих в дно тигля, с показаниями пирометра.

Результаты исследований, в которых было установлено равновесие между кислородом, растворенным в жидком железе, и кислородом в газовой смеси  $H_2-H_2O$ , можно распространить и на методику определения равновесия между этими газовыми смесями и всплывающими каплями расплавленного железа или сплавов на его основе. Преимущества этой методики состоят, во-первых, в том, что металл не взаимодействует с тугоплавкими материалами, поскольку не используется тигель, и, во-вторых, в том, что всю каплю можно резко охладить, отведя в сторону высокочастотный источник нагрева, и позволить капле упасть в медный кристаллизатор или в охлаждающее устройство.

Однако система газ—всплывающая капля не является классической равновесной системой; в газовой фазе существует перепад температур, поэтому проявляется влияние термической диффузии. Кроме того, температуру капли нельзя измерить термопарой (для этого надо, чтобы капля находилась в тигле), и наблюдение за температурой ведут с помощью двухцветного пирометра.

Как следует из основного правила поведения термической диффузии в газовых смесях, ошибки, обусловленные термической диффузией, будут больше, если для связывания кислорода применяют смеси  $H_2-H_2O$ , а не смеси  $CO-CO_2$ . В последнем случае было получено достаточно хорошее совпадение с результатами обычных исследований, а влияние термической диффузии в смесях  $H_2-H_2O$  было уменьшено за счет введения аргона в газовую смесь. Присутствие этого газа увеличивает средний молекулярный вес смеси и экстраполяция значения  $lg K$  к теоретической молекулярной массе определенного газа дает величину, отличающуюся на  $\sim 0,05$  величины, полученной обычными методами (рис. 71).

При исследовании процесса восстановления окиси хрома авторы работы [224] подвешивали исследуемый образец — кусочек хрома на проволоках термопары в печи, затем в нее вводили водород, содержание влаги поддерживалось постоянным вследствие соответствующего охлаждения. Образец медленно нагревали, отмечая температуру, при которой исчезал оксид с его поверхности. Подобным же образом фиксировали температуру, при которой в результате охлаждения снова появлялся слой оксида. В результате многократного повторения таких опытов при медленном нагревании равновесную температуру для смеси воды с водородом удалось точно определить.

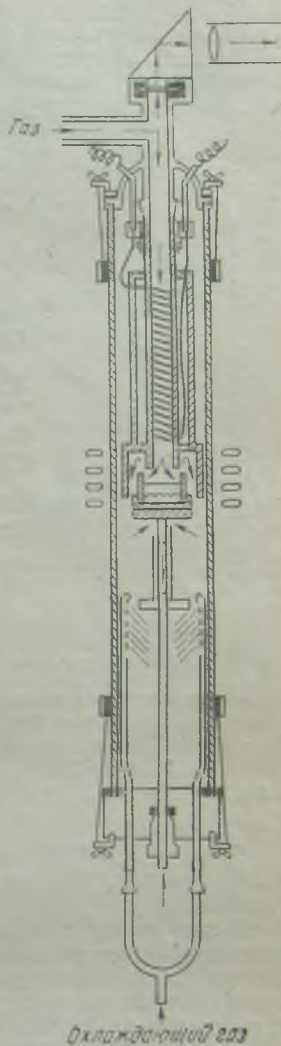


Рис. 70. Трубчатая печь Гоксена и Чипмана для измерения равновесных давлений  $H_2O/H_2$  над расплавленным железом

Однако визуальное наблюдение процесса окисления поверхности по изменению окраски ненадежно. Этот метод был усовершенствован в работе [225] в результате замены способа визуальных наблюдений определениями изменений массы исследуемого образца. Влажность водорода после его соприкосновения с образцом определяли, используя для поглощения влаги пентоксид фосфора. Для таких опытов водород очень тщательно очищается.

Методом измерения равновесных давлений были получены термодинамические данные для процесса образования сплава [226]. Зная величину соотношения давлений водяного пара и водорода для оксидов хрома чистого и в смеси с порошком никеля, можно получить энергию Гиббса образования системы  $\text{Cr}-\text{Ni}$ , пользуясь следующим соотношением:

$$\Delta \bar{G}_{\text{Cr}} = 3/4RT [\ln (p_{\text{H}_2\text{O}}/p_{\text{H}_2})_{\text{Cr}_2\text{O}_3} - \ln (p_{\text{H}_2}/p_{\text{H}_2\text{O}})_{\text{Cr}_2\text{O}_3+\text{Ni}}]$$

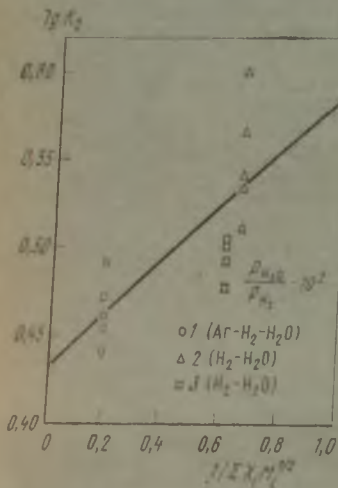


Рис. 71 Влияние термической диффузии на кажущуюся константу равновесия при 1700 °С для реакции  $(\text{H}_2) + \text{O} \rightarrow (\text{H}_2\text{O})$ :  $x_i$  — мольная доля,  $M_i$  — молекулярная масса компонента  $i$ .

1, 2 и 3 —  $p_{\text{H}_2\text{O}}/p_{\text{H}_2} \cdot 10^3 \approx 25, \sim 9$  и  $\sim 1,8$

**Система  $\text{H}_2-\text{H}_2\text{S}$ .** Исследования [228] сульфидов и селенидов положили начало использованию статического метода для измерений гетерогенных равновесий.

В этих опытах сульфид металла либо смесь сульфида металла и водорода, либо, наконец, эта смесь вместе с сероводородом находилась в запаянной трубке, нагреваемой до определенной температуры. При этой температуре трубка оставалась в течение некоторого времени подвешенной на проволоке в печи до установления равновесия, после чего ее быстро извлекали из печи за конец проволоки и охлаждали на воздухе. Охлажденный газ, состав которого соответствовал равновесному при высокой температуре, собирали для анализа в эвдиометре над ртутью.

Этот метод был усовершенствован в работе [229]. Применял его также и автор исследования [230]. Шенк и Форст изучали равновесную систему  $\text{H}_2-\text{H}_2\text{S}$  методом, сходным с тем, который использовался для изучения системы  $\text{H}_2-\text{CH}_4$ . В ранних работах Шенк не учитывал влияния термической диффузии, однако в более поздних исследованиях [231] он принимал необходимые меры для устранения этого влияния.

В работе [232] изучалось равновесие в смесях  $\text{H}_2-\text{H}_2\text{S}$  и расплавах железа и серы. Пробу от расплавов периодически отбирали во время каждого цикла определения равновесия, и измеряли содержание серы.

Розенквист [233] исследовал, вероятно, с большой тщательностью равновесие системы  $\text{Ag}_2\text{S} + (\text{H}_2) = 2\text{Ag} + (\text{H}_2)$  в твердом и жидком состоянии при 600—



1280 °С. Исследуемая система была замкнута и герметична, газовая смесь циркулировала вследствие действия стеклянной мешалки, регулируемой расположенным снаружи магнитом, равновесие достигалось приблизительно через 5 ч. Чтобы исключить термическую диффузию, циркуляцию осуществляли с высокой скоростью и газ перед вступлением его в реакцию с металлом подогревали. Во время циркуляции газовая смесь проходила через камеру, в которой находились плавящиеся весы, с помощью которых определяли плотность газа магнитным уравновешиванием. По замеренной плотности, скорректированной для данного давления и температуры, определяли содержание  $H_2S$ , изменяющееся от 1 до 25 %. Этот метод более точен, чем обычные химические методы анализа, кроме того, равновесие достигается в замкнутой системе. После каждого цикла аналитически определяли содержание серы в сплаве.

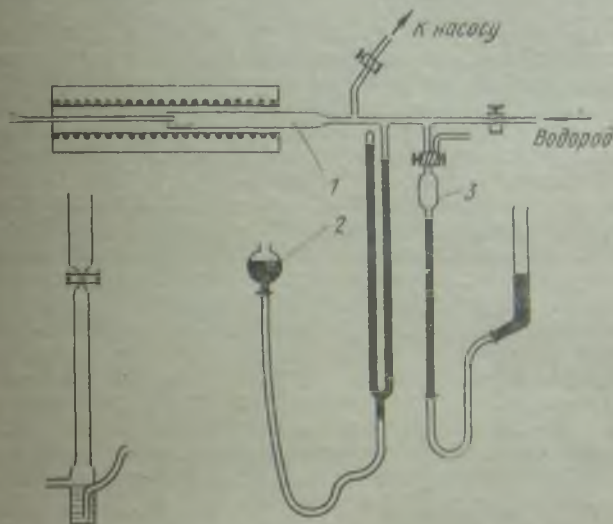


Рис. 72. Определение равновесных давлений в системе  $HCl - H_2$  статическим методом

Другая важная особенность работы [233] заключается в том, что она позволяет скорректировать содержание серы в газе горячей зоны по известным константам диссоциации сероводорода. Эта коррекция может быть  $> 10\%$ .

**Система  $H_2-HCl$ .** Исследование этой равновесной системы статическими методами проводилось рядом авторов. В работе [234] при изучении системы  $H_2-HCl-AgCl$  применен метод, сходный с методом, изложенным в [228].

Прибор, рассмотренный в [235], изображен на рис. 72. В ходе реакции газовая смесь в трубке 1 перемешивается посредством перемещения ртутного резервуара 2. Пробы газа отбираются в газовую бюретку 3.

Еллинек применил динамический метод для изучения равновесных систем, включающих хлориды [236], фториды [237], иодиды и бромиды [238].

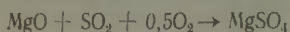
**Прочие системы.** Хотя процессы, в которых восстановителем является водород, до сих пор привлекали внимание к себе, тем не менее изучались и другие процессы, например в смеси  $CO-CO_2$ . В большинстве случаев статический и динамический методы, которые при этом использовались, были аналогичны рассмотренным.

В работе [239] был сделан подробный обзор явлений равновесия и переноса газовых смесей и конденсированных фаз. Изменение энтальпии, вызываемое химической реакцией, было положено в основу изучения термодинамики образования сульфата из оксида металла, сернистого ангидрида и кислорода [240]. Порошкообразный оксид магния заполнял пространство в спиральной платинородиевой проволоке — термонаре. Спай термонары был выдвинут в газовую фазу и вся система удерживалась в «лодочке» из глинозема. «Лодочка» с термонарой

размещалась в определенной зоне печи с реакционной трубкой для замера состава проходящей смеси  $\text{SO}_2\text{—O}_2\text{—N}_2$ .

Вскоре после повышения температуры в печи над образцом из оксида магния появлялись пары сульфида магния. Нагрев продолжали до тех пор, пока температура порошка  $\text{MgO}$ , измеряемая термопарой, становилась ниже температуры газовой фазы. Такое понижение температуры образца указывало на разложение  $\text{MgSO}_4$  и на то, что при этой температуре система  $\text{MgO—MgSO}_4$  находится в равновесии с газовой фазой, которая при более высокой температуре состоит из равновесной смеси  $\text{SO}_2\text{—O}_2\text{—N}_2\text{—SO}_3$ .

Этот состав можно рассчитать по соответствующим термодинамическим данным, а константу реакции



определить при температуре термической остановки на кривой зависит температуры. При охлаждении печи наблюдаемое выделение газов сопровождалось повторным образованием сульфата. Изменяя состав смеси входящего газа, можно определить значение константы равновесия для разных температур. С помощью этой методики были получены результаты для сульфатов ряда металлов, хорошо согласующиеся с давлениями их диссоциации, рассчитанными статическими методами [241]. Такое совпадение указывает на то, что ошибки, обусловленные термической ликвидацией в системах  $\text{SO}_2\text{—O}_2\text{—SO}_3$ , незначительны при низких температурах. Этот факт в дальнейшем был подтвержден в работе [242], авторы которой не наблюдали значительного изменения общего давления в том случае, когда газы циркулировали в приборе, используемом для статических измерений. Прибор, используемый для исследования сульфатов цинка, состоит из трубчатой печи, которая с одного конца закрыта сальфами из пирекса, способными передавать общее давление смеси  $\text{SO}_2\text{—O}_2\text{—SO}_3$ , создаваемое вследствие разложения сульфата, на ртутный манометр. Если газы внутри трубки в печи перекачивать с помощью пирексового насоса, общее давление изменится за короткий промежуток времени и затем станет первоначальным, созданным газом в статическом состоянии. Следовательно, общее давление, которое должно изменяться в результате значительной термической диффузии, будет постоянным вследствие циркуляции газа и поэтому не явится источником ошибки.

### Эффузионные методы

Для определения давления пара вещества по скорости его испарения в вакууме существуют два основных метода — Кнудсена [243] и Лангмюра [244]. В обоих случаях давление вычисляется по формуле

$$p = (m/tA) \sqrt{2\pi RT/M} \approx 0,02256 (m/tA) \sqrt{T/M}, \quad (101)$$

где  $m$  — масса,  $g$ , вещества с молекулярным весом  $M$ , выделяемого с поверхности  $A$ ,  $\text{cm}^2$ , за время  $t$ ,  $s$  (если применяется метод Кнудсена). Масса, испаряемая в опытах по методу Лангмюра, часто меньше величины, определяемой по уравнению (101). Это вызвано тем, что испарение твердого вещества при условиях, необходимых для метода Лангмюра, часто не достигает равновесных условий. Отношение массы испаренного вещества к массе, рассчитанной по методу Кнудсена, называется коэффициентом испарения.

Согласно эффузионному методу Кнудсена вещество помещается в герметичный контейнер с небольшим отверстием в крышке. Условия применения уравнения (101) к процессу испарения из контейнера заключаются в том, что отверстие должно иметь опорные ребра и диаметр меньше  $<0,1$  средней длины свободного пробега молекул пара внутри камеры.

Важно, чтобы отношение длины канала к диаметру было известно. По этому методу в вышеуказанное уравнение вводят фактор коррекции, впервые обоснованный теоретически Клаузингом, рассчитанный и табулированный авторами работы [245].

По методу Лангмюра образец свободно подвешивают в объеме, вакуумированном так, чтобы не было препятствий испарению со всей поверхности образца.

Хотя истинная поверхность твердого вещества исплоская, в уравнении (101) обычно используют расчетную или кажущуюся площадь поверхности.

Потерю массы образца  $m_L$  в эксперименте по методу Лангмюра можно рассчитать, зная равновесное давление пара  $p_K$ , определяемое по методу Кнудсена, с помощью уравнения

$$m_L = 4\pi A \alpha p_K \sqrt{M/T}, \quad (102)$$

символы которого охарактеризованы выше, где  $\alpha \in (0; 1)$  — коэффициент испарения.

Потерю массы в опытах по методу Кнудсена и Лангмюра обычно получают, взвешивая ампулу и ее содержимое при комнатной температуре до и после опыта. Теперь эту методику изменяют, поскольку ошибку, вызванную дегазацией, трудно учесть в устройствах непрерывного взвешивания, описанных, в частности, в работе [246].

В последнем усовершенствовании определения эффузионным методом Кнудсена потери массы Кубашевский и Чарт [247] предложили конструкцию микровесов на 25 г с чувствительностью 1 мг. Ампулу, помещенную в вакуумную печь, непрерывно взвешивают при определенной температуре, определяя изменение массы в условиях дегазации и в стационарных условиях. Этим методом можно измерить активность кремния в силицидах переходных металлов. Поскольку прямая диссоциация силицидов может происходить при температуре  $> 2000$  К, силициды тщательно смешивают с кремнеземом. В результате в ампуле образуются пары монооксида кремния, поэтому температуру опыта можно снизить на  $\geq 700$  К по сравнению с температурой, необходимой для исследования прямой диссоциации. Одним из преимуществ этого метода является возможность изготовления ампулы из кварца.

Для наибольшей чувствительности предпочтительнее использовать радиоактивные изотопы и конденсировать известную долю пара на анализируемом материале. Потерю массы можно определить радиоактивным анализом. Пользуясь этим методом, необходимо соблюдать точность, следуя требованию, чтобы часть измеряемого конденсата не собиралась после рассеяния. Прибор, рассмотренный в работе [248], имеет удачную конструкцию для измерения давления пара этим методом.

Сочетание эффузионного метода и метода изотопных индикаторов было использовано в работе [249] при определении давления пара сплавов с хромом. В этой работе требовались очень высокие температуры (1400 °С), поэтому вместо индукционного нагрева использовали печи сопротивления (рис. 73). Кроме основного нагревательного элемента сопротивления, окружающего область излучения, нагревательные элементы в верхней и в нижней части работают автономно, чтобы получить однородное распределение температуры в молибденовой ячейке. Температуру измеряют двумя термопарами. Испаренный хром, конденсированный на молибденовой трубке и на анодном диске, собирают, растворяя в соляной кислоте. Введя в образцы хрома радиоактивные изотопы, можно определить массу испаренного металла, сравнивая радиоактивность раствора с радиоактивностью

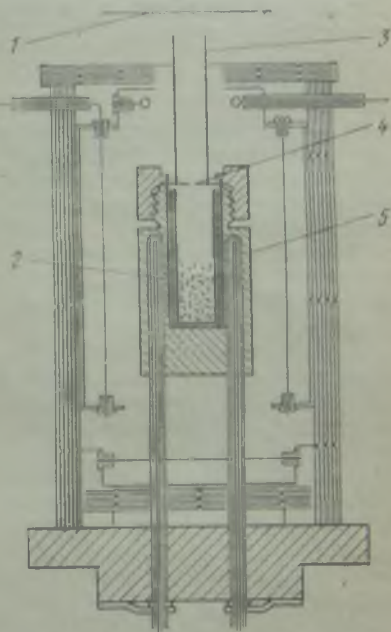


Рис. 73 Эффузионная ячейка и печь для определения давлений паров металлов при 1700—1400 °С.

1 — анодный диск; 2 — образец; 3 — молибденовая трубка; 4 — отверстие; 5 — молибденовая ячейка

стандартного раствора хрома одинакового объема. Преимущество использования канала заключается в том, что весь испарившийся хром будет собран, поэтому данный метод характеризуется высокой чувствительностью. Был разработан также усовершенствованный метод определения радиоактивности [250]: молибденовую трубку и анодный диск обжигали вместе с радиоактивным осадком в кислороде, образованный триоксид молибдена прессовали в таблетки и сравнивали их радиоактивность с радиоактивностью таблеток, полученных в тех же условиях при использовании чистого хрома.

Два основных условия успешного измерения давления пара простого вещества, для которого известна молекулярная масса испаренного вещества, заключаются в применении тигля и узла крышки из химически инертных материалов и в сведении до минимума перепада температуры в ячейке. Взаимодействие между образцом и материалом контейнера может изменить кажущееся давление пара в сторону увеличения или уменьшения истинной величины, зависящей от природы взаимодействия.

Вард с сотрудниками [251, 252] опубликовали ряд работ по изучению метода эффузии Кнудсена при высоких (1000—2000 К) температурах, показав влияние материалов контейнера на изменение результатов химического взаимодействия. Частицы, испаряющиеся через отверстие ячейки Кнудсена, будут подчиняться закону Ламберта:

$$I_{\theta} = I_0 \cos \theta, \quad (103)$$

где  $\theta$  — угол между направлением испарения и осью отверстия, вдоль которой интенсивность равна  $I_0$ . Действительные распределения частиц редко подчиняются этому простому закону, отклонения обычно бывают тем больше, чем в большей степени образец реагирует с материалом контейнера. В качестве металлических образцов были применены золото и плутоний, представляющие крайние случаи химической реакционной способности, а для материала контейнера применяли оксиды  $Y_2O_3$ ,  $MgO$  и  $ThO_2$ . Оба металла в данном температурном интервале находились в расплавленном состоянии, а давления паров их были приблизительно одинаковы.

В опытах с золотом, помещенном в танталовые ячейки на кольцах из графита, оксидов иттрия и тория, получены кривые распределения, относительно близкие к идеальным, но с некоторыми пиками распределения вдоль линии, соединяющей отверстие и перпендикуляр к поверхности испарения золота. Некоторые потери испаряемого вещества были обнаружены в танталовой ячейке, вероятно, за счет образования сплава тантала с золотом, а во всех опытах с графитовыми ячейками были получены результаты, близкие к теоретическим.

В опытах с плутонием были получены весьма различные результаты. В приборе с кольцом из оксида иттрия внутри танталовой ячейки были проведены эксперименты, давшие распределение, приближающееся к идеальному, но никогда не было достигнуто идеальное распределение. В приборе с кольцом из оксидов тория или магния пары плутония обеднялись вследствие взаимодействия со стенками. Многие атомы, покидающие ячейку, выходили непосредственно из плутониевого образца. В этих контейнерах приблизительно 80% ожидаемого количества испаряемого вещества терялось при взаимодействии. Поэтому результаты опытов содержат почти пятикратную ошибку в измерениях общей потери массы.

Для сферического образца в условиях этих опытов материал, испаряющийся непосредственно из образца, будет обнаружен в пределах 10 град. Следовательно, в эффузионном пучке из ячейки Кнудсена содержатся частицы с разными относительными скоростями эмиссии с различных поверхностей внутри ячейки. Относительно небольшие потери материала со стенок ячейки могут быть причиной значительного снижения количества испаряемого вещества с этих поверхностей. Очевидна важность использования контейнера из химически инертного материала или хотя бы близкого к инертному.

Если взаимодействие инертного образца с контейнером нельзя свести к минимуму, то измерение общего количества испаренного вещества непосредственно с поверхности образца будет давать наибольшее приближение к правильному значению. Метод Кнудсена становится более эффективным по сравнению с мето-

дом Лангмюра, поскольку влияние коэффициента испарения становится более важным.

Стормс [253] изучал влияние перепадов температуры в ячейке на кажущееся давление пара вещества. Вероятность влияния значительных температурных перепадов в приборе Кнудсена будет значительно изменяться с изменением средней экспериментальной температуры и в зависимости от метода нагревания. При относительно идеальных условиях и умеренных температурах, когда возможно использование печей сопротивления с определенными температурными зонами, влияние температурных перепадов будет сведено к минимуму. Если охлаждаемую мишень расположить ближе к образцу, чтобы собрать определенный пучок испаряемого вещества, то неизбежное охлаждение крышки ячейки Кнудсена за счет излучения тепла может вызвать конденсацию пара вокруг отверстия.

При температурах  $> 2000$  К часто применяют печь, в которой ячейка нагревается непосредственно вследствие бомбардировки электронами, испускаемыми окружающими ее катодами. Этот узел помещен в радиационную область для уменьшения потерь радиационного тепла из ячейки. Стормс применял устройство с тремя отдельными источниками электронов, обеспечивающими независимое облучение ячейки Кнудсена сверху, по центру и снизу. Можно легко изменить эпюру распределения температур в ячейке и создать градиенты температуры в  $200^\circ\text{C}$ . Обычно температуру замеряют либо непосредственно через отверстие на поверхности испаряемого образца, либо через отверстие, характеризующееся как «черное тело» в днище ячейки. В опытах с золотом, помещенном в специально сконструированный графитовый тигель (рис. 74), было показано, что ошибка при измерении давления пара эквивалентна ошибке замера температуры в  $5^\circ\text{C}$ , если отверстие над образцом нагрето на  $177^\circ\text{C}$  сильнее, чем днище ячейки, а поверхность испаряемого образца — до заданной температуры. При замере температуры через отверстие с характеристикой «черного тела» в днище ячейки ошибка в измерении давления эквивалентна ошибке замера температуры в  $100^\circ\text{C}$ . Это явление подтверждает тот факт, что поверхность испарения регулирует скорость эффузии.

Необходимо рассмотреть влияние значительных градиентов температур, вызывающих ошибки при исследовании эффузии. Для этого следует сравнить кажущееся давление пара образца, расположенного на дне ячейки, с давлением пара образца, под которым расположен диск (в последнем случае образец как бы занимает положение ближе к верху ячейки). Только в том случае, когда эти значения совпадают, можно говорить об отсутствии перепада температур.

При проведении опытов в печи с более низкими температурами желательно установить термопары вверху и внизу ячейки, чтобы контролировать отсутствие перепада температуры.

*Использование ячейки Кнудсена в сочетании с масс-спектрометром.* В процессе обсуждения методов измерения давления пара иногда становится очевидным, что сложный состав паровой фазы можно объяснить в любой ситуации, если сделано полное описание процесса парообразования. Для объяснения состава пара в простых случаях достаточны традиционные методы, они играют значительную роль также и в том случае, когда при измерениях по методу Кнудсена получают общую потерю массы системы, не проводя полного анализа сложного состава пара.

В настоящее время масс-спектрометр играет преобладающую роль при получении информации о природе этого сложного состава паровой фазы, поскольку он дает возможность определять массы отдельных компонентов сложных паровых смесей.

Разделение паровой фазы на составляющие с использованием масс-спектрометра возможно только после процесса ионизации. Этот процесс осуществляют бомбардировкой молекулярным пучком из отверстия ячейки Кнудсена и пучком

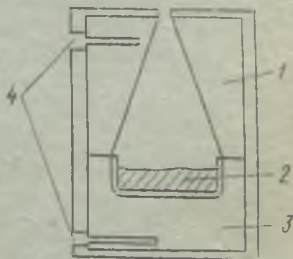


Рис. 74. Узел ячейки Кнудсена — тигель с футеровкой, обладающей хорошей теплопроводностью, для снижения перепада температур:

1 — верхняя футеровка; 2 — испаряемый образец; 3 — нижняя футеровка; 4 — отверстие для замера температуры

моноэнергетических электронов. Поскольку число ионов, образующихся в единицу времени, пропорционально числу молекул в потоке через этот источник ионов, а поток из ячейки Кнудсена обратно пропорционален квадрату интенсивности, источник ионов должен быть расположен как можно ближе к ячейке Кнудсена. Это очень важный аспект конструкции, сочетающей систему ячейки Кнудсена с источником ионов. В большинстве случаев подвод к источнику ионов расположен непосредственно выше ячейки Кнудсена. Необходимость в таком расположении ограничивает длину печи и, следовательно, обеспечивает легкость,

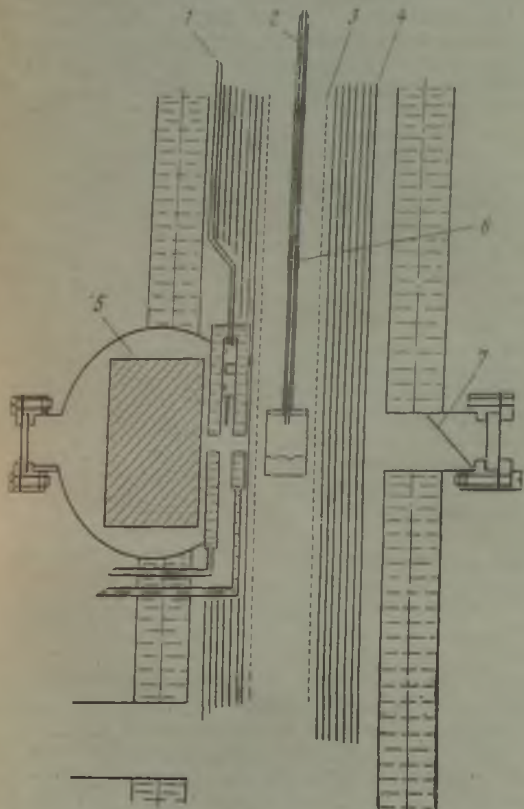


Рис. 75. Прибор с ячейкой Кнудсена, нагреваемой печью сопротивления, и масс-спектрометрическим источником с вертикальной печью, но горизонтальным молекулярным пучком из ячейки:

1 — задвижка; 2 — термопара; 3 — нагреватель; 4 — экраны, уменьшающие излучение; 5 — источник ионов; 6 — подвеска образца; 7 — экран для окна, предназначенного для измерения температуры с помощью пирометра

с которой может быть получена каждая температурная зона. Другая система, в которой пучок молекул истекает со стороны тигля Кнудсена, позволяет использовать более длинную печь по сравнению с традиционным устройством бомбардировкой электронами (рис. 75).

Создавая оптимальную интенсивность пучка в источнике ионов и получая ионы бомбардировкой электронами, применяют главным образом два метода разделения ионов на различные группы, содержащиеся в исследуемом образце. В более распространенном методе ионы непрерывно извлекают из их источника, создавая определенный ускоряющий потенциал, и разделяют в магнитном поле на группы с постоянным отношением масс. Другая методика (с использованием приборов TOF) заключается в ускорении ионов пульсирующим ускоряющим потенциалом и обеспечивает разделение на группы с постоянным временем пролета.

Очевидное преимущество магнитного разделения заключается в том, что ионы получаются непрерывно, а не периодически, как в спектрометре TOF. Чувствительность приборов магнитного разделения может быть выше, чем приборов

TOF. Преимущество TOF-разделения состоит в применении высокоскоростной электронной записи ряда групп ионов, фиксируемых датчиком в конце их траектории пролета. Хотя в приборе с магнитным разделением можно сканировать массы, но срабатывание его все же не достигает такой скорости, как прибора TOF. В этом проявляется основное различие между двумя методами, применяемыми при высокотемпературных исследованиях.

Рассмотренные системы для анализа масс требуют вполне определенного источника молекулярного пучка и образующихся ионов. Желательно установить подвижную щель или задвижку между ячейкой Кнудсена и источником ионов так, чтобы ионы имели только один выход из ячейки и могли быть отделены от ионов, поступающих с задней стенки источника. Если задвижка пересекает молекулярный пучок, то можно получить дополнительные экспериментальные данные по угловому распределению пучка, подобные приведенным в работах [251, 252]. Этот метод позволяет получить более полную информацию. Другой особенностью задвижки, сканирующей пучок, является возможность вращать ячейку Кнудсена таким образом, чтобы молекулярный пучок сместился от входа к источнику ионов.

Поток ионов, образующийся из молекулярного пучка определенной интенсивности в источнике ионов, существенно зависит от энергии бомбардирующего электронного пучка. На рис. 76 показана типичная кривая 1 ионизации простых молекул. Ионы фактически не образуются до того момента, когда энергия электрона достигнет критического значения. Затем поток ионов линейно зависит от энергии электрона до достижения ее максимального значения.

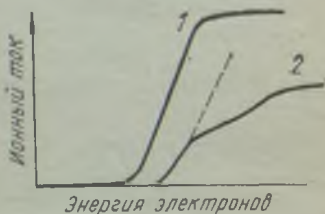
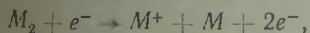


Рис. 76. Потенциальные кривые зависимости ионного тока от энергии электронов

Небольшой изгиб кривой эффективности ионизации, наблюдаемый выше минимального напряжения, создающего ионы, является результатом отсутствия равнозначных условий ионизации, таких как небольшой диапазон энергий в бомбардирующем электронном пучке. Минимальное напряжение, создающее ионы, составляет обычно несколько электрон-вольт, спектрометр обычно работает при потенциале, немного большем 10 В.

В наиболее сложных ситуациях, для которых используется масс-спектрометр, ряд молекулярных и атомных составляющих могут быть ионизированы. В этом случае возможно получение нелинейных кривых эффективности ионизации для данного ряда масс, образующихся при распаде сложных молекул до меньших масс в процессе бомбардировки электронами (рис. 76, кривая 2). Это может быть осложнено интерпретацией потоков разрешенных ионов. Измерения термодинамических активностей компонентов в ячейке Кнудсена целесообразно использовать для объяснения истинного состояния. Таким образом, димерная форма пара металла  $M_2$  должна способствовать образованию пучка мономерных ионов в результате процесса распада



все более возрастающей с увеличением энергии пучка электронов. Однако интенсивность скорректированного пучка ионов  $M^+$  будет изменяться непосредственно с изменением активности  $M$ , в то время как активность образца  $M_2$  будет изменяться как активность  $M$  во второй степени, поэтому эти эффекты можно разделить. Очевидно, имеется ряд усовершенствований способов изучения эффектов распада и их обнаружений.

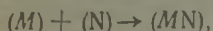
Регистрация пучка ионов с помощью фотоэлектронного умножителя или других электронных устройств обуславливается массой иона. Этот фактор также влияет на общее соотношение интенсивностей составляющих в масс-спектрометре и записанной. Это основное соотношение представлено формулой

$$p = kJ^+T/(\sigma D \Delta E), \quad (104)$$

где  $k$  — геометрическая постоянная;  $J^+$  — записанный поток ионов;  $T$  — абсолютная температура источника Кнудсена,  $\sigma$  — поперечное сечение ионизации;

$D$  — эффективность датчика и  $\Delta E$  — разность между энергией электронного пучка и минимальным напряжением, создающим ионы.

Димеры металлических элементов выявляют в паровой фазе, их с успехом можно использовать для уменьшения влияния фактора прибора при масс-спектрометрических исследованиях. Например, если необходимо получить термодинамические характеристики газообразных интерметаллических соединений  $MN$ , применяют один метод для измерения изменения энтальпии реакции

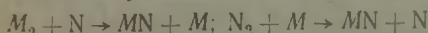


используя потоки ионов при измеряемых давлениях пара с учетом второго закона термодинамики:

$$\partial \lg \left( \frac{J_{MN}^+ T}{(J_M^+ J_N^+)} \right) / \partial T^{-1} = -\Delta H^0 / R. \quad (105)$$

Для оценки энтропии применяют третий закон.

Константы реакций



можно выразить соответственно приблизительными соотношениями потоков ионов:

$$K = \frac{J_{MN}^+ J_M^+}{(J_M^+ J_N^+)}; \quad K = \frac{J_{MN}^+ J_N^+}{(J_{N_2}^+ J_M^+)}. \quad (106)$$

Эта методика имеет то преимущество, что характеристики масс-спектрометра, расположения образца и отверстия в ячейке Кнудсена в печи отсутствуют в выражении констант равновесия. Это означает, что можно получить достоверные значения констант равновесия при фиксации каждого из четырех потоков ионов при данной температуре. Даже если характеристики прибора и геометрические факторы могут быть иными при другой температуре, следующее значение константы равновесия будет снова получено. В том случае, когда используют только мономерные образцы  $M^+$  и  $N^+$  результаты будут иными.

Методика, относящаяся к димерам, имеет один недостаток, заключающийся в том, что давление паров димеров обычно, по крайней мере на порядок ниже, чем паров соответствующего мономера, и поэтому, если сигнал для иона  $M_2^+$  достигает обнаруживаемого уровня, давление мономерных газов часто бывает близко к верхнему пределу для условий работы ячейки Кнудсена.

Очевидно, можно точно определить взаимосвязь давлений для данного вида молекул и расположение отверстия в ячейке Кнудсена по отношению к источнику ионов.

Наряду с исследуемым веществом полезно помещать в ячейку Кнудсена калибровочное вещество с известным давлением пара при условии, что равновесие внутри ячейки не нарушается. В качестве калибровочного вещества наиболее часто используют серебро, поскольку для него хорошо известно давление пара и оно обладает относительно низкой химической активностью. Если взаимодействие неизбежно, то применяют систему с двойной ячейкой, в одной из ячеек помещено калибровочное вещество (рис. 77).

Применение этой методики обуславливает привнесение ошибки в масс-спектроскопическое определение абсолютных давлений пара. Иногда этот результат может быть определен точнее, чем фактор двух исключений в обычных случаях, где давление пара уже известно. Однако в большинстве случаев абсолютное давление можно определить достаточно точно, если кривая эффективности ионизации однозначна.

И наконец, предел интенсивности часто устанавливают, не выявляя поток ионов, а проводя анализ ионных составляющих других сходных масс. Ошибки могут обуславливаться рядом причин, но общим источником погрешностей в высокотемпературной масс-спектрометрии являются различные загрязнения из масляного вакуумного насоса и других узлов. Разрешающая способность спектрометра играет важную роль в определении нижнего предела чувствительности. Магнитное устройство обычно имеет значительно большую разрешающую способность, чем устройство TOF.



Кроме исследования сложных механизмов испарения и приблизительного определения абсолютных давлений пара, масс-спектрометрия широко используется при изучении термодинамики растворов. Согласно первой, традиционной, методике определяют активности по соотношениям ионных токов. Эта методика была разработана для определения парциального давления газообразных полимеров [254]. Для металла  $M$ , который образует монокатомные и двухатомные составляющие и ионы  $M^+$  и  $M_2^+$ , активности выражаются следующими уравнениями:

$$a_M = p_M/p_M^0 = J_M/J_{M^+}^0; \quad a_{M_2} = p_{M_2}/p_{M_2}^0 = J_{M_2^+}/J_{M^+}^0; \quad (107)$$

$$a_M = (J_{M_2^+}/J_{M^+}^0) (J_M^0/J_{M^+}^0). \quad (108)$$

Отношение ионных токов  $J_M/J_{M_2^+}$  может быть получено независимо от характеристик прибора и геометрических факторов, поэтому по результатам измерения этого отношения для чистого элемента и затем для сплава можно рассчитать активность. Сложный состав паровой фазы определяют при решении термодинамических задач, исключая этим необходимость в сложных экспериментах.

Вторая методика использования отношения ионных токов для определения активностей была разработана авторами исследований [256, 257]. Уравнение Гиббса—Дюгема можно преобразовать для получения выражения, которое применимо в масс-спектрометрии; для смеси АВ

$$\lg \gamma_B = - \int_1^{N_B} N_A d[\lg(a_A a_B) - \lg(N_A/N_B)],$$

для масс-спектрометрии это выражение удобно применять в следующем виде:

$$\lg \gamma_B = - \int_1^{N_B} N_A d[\lg(J_{A^+}/J_{B^+}) - \lg(N_A/N_B)]. \quad (109)$$

Эта методика наиболее применима для систем, в которых парциальные давления двух компонентов в сплаве приблизительно равны. Отношение ионных токов для этого случая будет приблизительно равно единице. Системы, характеризующиеся таким поведением, имеют давление пара, которое очень трудно определить традиционными методами, поэтому масс-спектрометр имеет большое потенциальное преимущество в тех системах, где его применение обязательно.

Отдельные системы изучены несколькими группами авторов при одинаковой температуре масс-спектроскопическим методом; например, жидкие медногерманиевые сплавы изучались, по крайней мере, тремя группами авторов. Определенные ими отношения ионных токов при одной и той же температуре и активности показаны на рис. 78 и 79, а соответственно. Приведенные графики иллюстрируют возможности этого метода в термодинамике сплавов. По этой методике была исследована система  $\text{Cu—Ga}$  [259]. На рис. 79, б показано хорошее совпадение измеренных значений активностей по данным разных авторов.

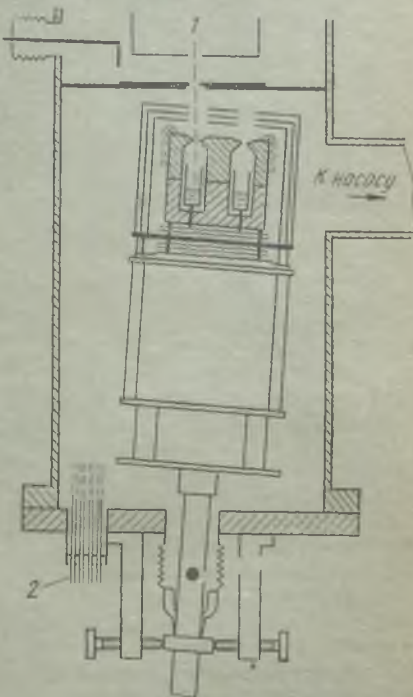


Рис. 77 Прибор с двумя ячейками Кнудсена для масс-спектрометрического измерения с использованием стандартного материала в одной из ячеек:

1 — источник ионов; 2 — входы термодипар

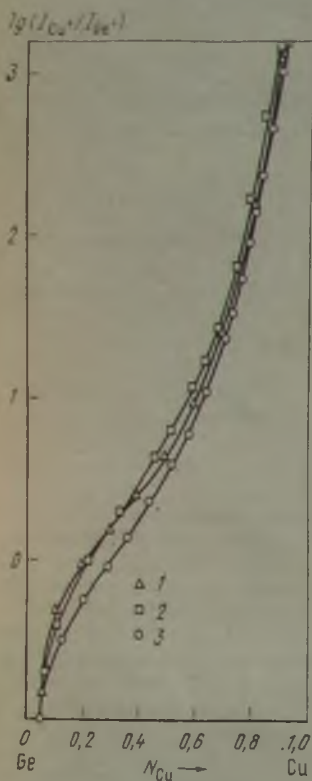
Должно быть ясно, что масс-спектрометрические определения активностей в растворах, применяемых в металлургии, в будущем, вероятно, станут наиболее предпочтительными, несмотря на множество неожиданностей, встречающихся в настоящее время при точных измерениях этим методом. Недавно опубликованный Стаффорд [261] обзор служит хорошей иллюстрацией этого вывода.

Нижний предел давления, определяемый по методу Кнудсена, обычно составляет  $10^{-4}$  мм рт. ст., метод Лангмюра позволяет измерять давления значительно меньшие. Уравнение Кнудсена с поправкой на коэффициент испарения можно использовать для образцов со значительно большей площадью, чем площадь отверстия в ячейке Кнудсена, но можно предварительно замерить температуру поверхности, с которой осуществляется испарение. Методом Лангмюра пользуются чаще, поскольку, применяя метод Кнудсена, необходимо устранять трудности, связанные с использованием соответствующего контейнера. Поэтому этот метод более применим к веществам с низким давлением пара при нормальных температурах и, следовательно, характеризующимся большими энергиями сублимации.

Маршалл [262] получил первые надежные результаты при изучении металлов, используя прибор, показанный на рис. 80. Использовались образцы металла в форме колец внешним диаметром 22 мм, внутренним диаметром 11 мм и высотой 2,5—6 мм. Образцы нагревали индукционным током в вакуированном кварцевом сосуде, температуру образцов определяли оптическим пирометром. При измерении давления пара жидкой меди металл помещали в маленький кольцеобразный желоб из молибдена.

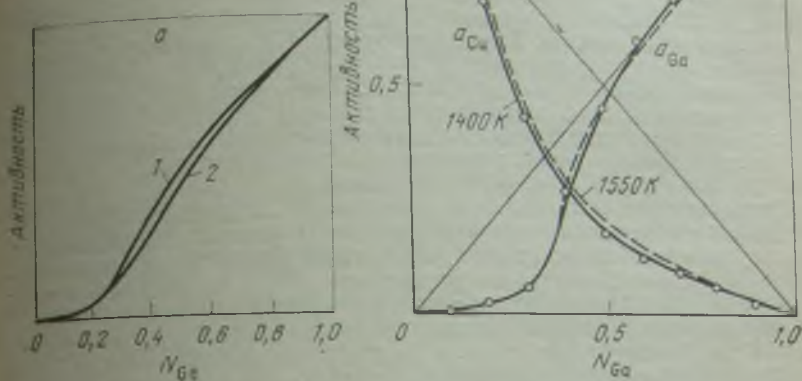
Ряд других исследований чистых металлов был выполнен по этой методике или по ее вариантам с осуществлением непрерывного взвешивания образца [263, 264]. Результаты этих исследований очень хорошо совпадают с результатами, полученными по методу Кнудсена. Коэффициенты испарения металлов определены в пределах ошибки эксперимента. В оксидных системах в большинстве случаев коэффициенты испарения твердых веществ составляют  $\sim 0,3$ . Бернс [265] изучал испарение  $Al_2O_3$ ,  $Ga_2O_3$  и  $In_2O_3$  по методам Кнудсена и Лангмюра, используя масс-

Рис. 78. Отношения ионных токов для жидкой системы Ge — Cu при  $1400^\circ C$  по данным масс-спектрометрических исследований Олкюкка и др. (1); Содека и др. (2), Хагера и др. (3)



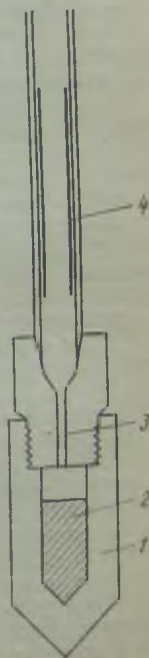
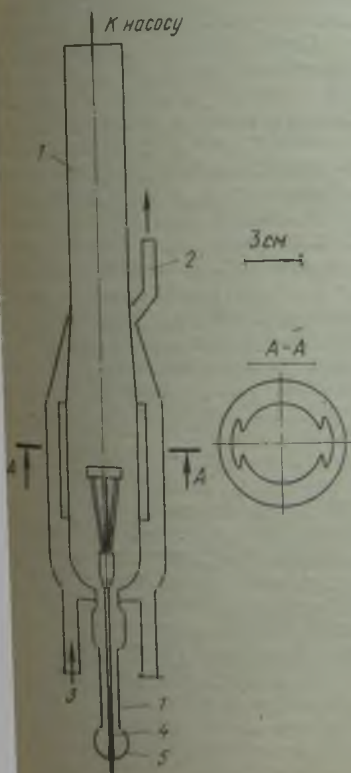
спектрометр для анализа паровой фазы. Он нашел, что жидкие оксиды алюминия и галлия имеют коэффициенты испарения, равные единице, тогда как эти твердые оксиды характеризовались коэффициентами испарения  $\sim 0,3$ . Анализ отдельных составляющих паровой фазы, образующейся при испарении  $Al_2O_3$  ( $Al$ ,  $O$ ,  $O_2$ ,  $Al_2O$  и  $AlO$ ), показал, что все они имеют те же самые значения коэффициентов испарения. Поскольку оксиды относительно плохие проводники тепла, заманчиво последовать выводам авторов работы [266] о том, что вследствие хорошей теплопроводности и коэффициента испарения металлов, равного единице, кажущееся значение коэффициента испарения оксидов ( $\sim 0,3$ ) обусловлено тем, что оксиды имеют большие теплоты испарения и что поверхность их охлаждается при испарении. Чтобы быть уверенными в измерениях температуры на поверхности испарения, многие исследователи замеряли ее через отверстие со свойствами черного тела в исследуемом образце. Падение температуры на  $10-30^\circ C$  обусловлено

Рис. 79. Активности в системах:  
 а — Си — Ge по данным [259] при  
 1300 °С (кривая 1) и [258, 260]  
 при 1525 °С (кривая 2); б —  
 Си — Ga по данным [259, 311]



←  
 Рис. 80. Прибор Лангмюра для  
 определения давлений паров в  
 реакциях:

1 — уплотнение; 2 — выход воды;  
 3 — водовод; 4 — оправка;  
 5 — водоохлаждение кварцевой  
 ячейки



→  
 Рис. 81. Прибор для сбора про-  
 дуктов испарения [268]

уменьшением скорости испарения в три раза, если теплота сублимации составляет 100—200 ккал, что, вероятно, близко к величине, характеризующей испарение с поверхности оксида. Теплопроводности этих твердых тел и металлов при высоких температурах различаются в 100 раз.

Авторы работы [267] измерили скорости свободного испарения оксидов алюминия и тория при температуре  $\sim 2000^\circ\text{C}$ .

Значения коэффициента испарения  $\text{Al}_2\text{O}_3$  хорошо согласуются с данными Бернса, а коэффициент испарения  $\text{ThO}_2$ , полученный по методике Кнудсена Аккерманом, равен единице. Теплоты испарения  $\text{Al}_2\text{O}_3$  при преобладании в паровой фазе атомных составляющих и  $\text{ThO}_2$  при преобладании в паровой фазе газообразного оксида тория при  $2000^\circ\text{C}$  составляют 725 и 158 ккал/моль соответственно. Вероятно, такая большая разница обусловлена различием в три раза коэффициентов испарения этих двух твердых веществ. Теплота испарения  $\text{ThO}_2$  немного больше теплоты испарения металлов при коэффициентах испарения, равных единице, т. е.  $\approx 100$  ккал/моль.

*Истечение пара.* Основное ограничение метода Кнудсена для верхнего предела давления обусловлено тем, что диаметр отверстия, который должен быть меньше среднего свободного пробега в паре, становится слишком маленьким. Этот практический предел диаметра отверстия соответствует давлению пара  $\sim 10^{-3}$  ат. Метод переноса также имеет практическое ограничение приблизительно до той же величины давления. Прямыми методами, рассмотренными ранее, определяя давление  $10^{-2}$  ат. Следовательно, существует диапазон давлений  $10^{-2}$ — $10^{-3}$  ат, измеряемых этими динамическими методами. Методика, предложенная в работе [268], вероятно, также применима для измерения давления пара в этом интервале. Прибор, показанный на рис. 81, состоит из реакционной трубки 1, в которой образец 2 удерживается в определенной зоне печи, длинного капилляра 3, закрывающего реакционную трубку, и конденсора 4, в котором собираются продукты, поднимающиеся по капилляру из реакционной трубки. Перед нагревом систему вакуумируют и затем поднимают температуру в определенной зоне печи до заданной. Через определенный промежуток времени трубку извлекают из печи, и содержимое конденсора анализируют, определяя содержания веществ, испаряемых образцом. Продолжительность опытов изменяют, чтобы сделать приблизительные поправки на количество вещества, теряемого за счет испарения в период нагревания. Так как в капиллярной трубке давление уменьшается от нескольких миллиметров ртутного столба на одной стороне до разрежения на другой стороне, невозможно простым соотношением связать массу конденсата, получаемого в единицу времени, и давление пара вещества внутри реакционной камеры. Однако имеется ряд стандартных веществ, давление паров которых хорошо известно в широком диапазоне. Например, давление пара свинца, полученное по методам Кнудсена и переноса,  $< 10^{-3}$  ат [269], а статическим методом и методом точек кипения — от  $10^{-2}$  до 1 ат [270, 271]. Гросс использовал свинец как эталон при изучении равновесия между алюминием и тетрафторидом алюминия при образовании его монофторида. Стандартное вещество, внесенное в систему с неизвестным давлением пара, не должно заметно взаимодействовать с исследуемым.

Для определения давления паров сплавов при очень высоких температурах, когда использование контейнера почти невозможно из-за сильного взаимодействия исследуемого вещества с материалом контейнера, используют также метод истечения пара совместно с расплавлением во взвешенном состоянии. В работе [272] сообщалось об измерении активностей жидких сплавов титана с ванадием при  $1800$ — $2000^\circ\text{C}$ . В недавно выполненном исследовании жидкой системы Fe—Ni при  $1900$ — $2300^\circ\text{C}$  [273] была доказана пригодность этой методики. Система Fe—Ni уже была изучена различными методами: Зелларс применял метод переноса газа [274], Спейсер воспользовался методом Кнудсена [275], а Белтон и Фрухэн [256] использовали отношение ионных токов в масс-спектрометрических исследованиях. Поэтому можно сказать, что эта система достаточно освещена в литературе. По методике, сочетающей расплавление во взвешенном состоянии с истечением пара, образец сплава известного состава расплавляют во взвешенном состоянии в атмосфере гелия в кварцевой трубке с водяным или воздушным охлаждением. Температура капли расплава регулируется противоположным тепловым воздействием тока в электромагнитной области и за счет охлаждающего действия

гелия, зависящего от скорости газового потока над образцом. Суть метода заключается в том, что поток атомов металла из нагретого образца направляется к холодным стенкам и конденсируется на них, проходя через пограничный слой газ—металл, который обычно является общим для обоих образцов. Следовательно, в стационарном режиме.

$$J_{\text{Fe}} J_{\text{Ni}} = (D_{\text{Fe}} D_{\text{Ni}}) (p_{\text{Fe}} p_{\text{Ni}}),$$

где  $J$  — поток атомов;  $D$  — коэффициент диффузии атомов в гелии;  $p$  — равновесное давление пара компонента при температуре образца.

Отношение потоков определяют после выявления в конденсате на кварцевых стенках железа и никеля. Вероятно, серьезной погрешности не будет внесено, если принять отношение коэффициентов диффузии равным единице. При этом условии отношение активностей можно определить из уравнения

$$N_{\text{Fe}} N_{\text{Ni}} = (a_{\text{Fe}} a_{\text{Ni}}) (p_{\text{Fe}}^0 / p_{\text{Ni}}^0),$$

где  $N_{\text{Fe}} / N_{\text{Ni}}$  — отношение атомных долей железа и никеля в конденсате. Слейсер предложил форму уравнения Гиббса—Дюгема, которая применима к этой методике для получения индивидуальных активностей в жидкой фазе:

$$\ln a_{\text{Fe}} = \int_{N_{\text{Fe}}=1}^{N_{\text{Fe}}} \frac{N'_{\text{Ni}}}{N_{\text{Ni}}} d \ln N_{\text{Fe}} = \int_{N_{\text{Fe}}=1}^{N_{\text{Fe}}} \frac{N'_{\text{Ni}}}{N_{\text{Ni}} N_{\text{Fe}}} d N_{\text{Fe}},$$

где  $N'_{\text{Ni}}$  — атомная доля никеля в жидкой фазе (другие атомные доли относятся к конденсату).

Результаты, полученные в этом исследовании, хорошо согласуются с ранее полученными данными, экстраполированными в область очень высоких температур. Использование высокой температуры в этом исследовании вызвало необходимость уравнивания влияния нагрева и охлаждения в системе. Возможно, что усовершенствование конструкции прибора с плавкой во взвешенном состоянии позволит применить эту систему в более обычных температурных интервалах, если потребуется.

**Торсионная эффузия.** Применение методики Кнудсена требует точного знания состава пара в условиях равновесия, а давления можно определить непосредственно по результатам измерений импульса отдачи, который сообщается ячейке Кнудсена в результате процесса эффузии. Такие измерения не требуют знания состава пара и пригодны для определения общего давления пара системы, в которой образцы находятся в равновесии с паром.

Метод впервые был применен Вольмером [276], который использовал ячейку с двумя противоположными отверстиями, подвешенную на нити с известным коэффициентом кручения. Размер отверстия и предельное давление пара, обуславливающее применимость этого метода, те же, что и для метода с ячейкой Кнудсена. Давление пара можно рассчитать по уравнению

$$p = 2f\beta (q_1 A_1 + q_2 A_2), \quad (110)$$

где  $q_1$  и  $q_2$  — расстояния от двух отверстий площадью  $A_1$  и  $A_2$  до оси подвески;  $\beta$  — угол закручивания нити;  $f$  — коэффициент кручения.

Приемлемыми материалами для изготовления подвески являются кварц, вольфрам и фосфористая бронза, последняя предпочтительнее из-за прочности и воспроизводимости.

Авторы работы [277] сконструировали графитовую ячейку кручения для изучения жидких и твердых систем сплавов, подвешенную на вольфрамовой проволоке. Измерения выполнены при  $10^{-8}$ — $10^{-5}$  ат и  $\leq 1000$  °С. Гильдебранд и Холл [278] тарируют свой прибор, используя золото в качестве вещества с известным давлением пара. Их методику можно рекомендовать для применения. Авторы работы [279] изготовили прибор с индукционным нагревом и графитовой ячейкой кручения, который можно применять до 1900 °С, но для этого прибора должны быть сделаны поправки на эффект кручения в радиочастотной области.

Для изучения испарения керамических окислов до 2500 °С авторы исследования [280] использовали прибор с двойной вольфрамовой обмоткой в качестве

нагревателя. Момент кручения, создаваемый при испарении, может быть измерен непосредственно или в нулевом положении за счет приложения тока известной силы к соленоидам, расположенным вокруг постоянного магнита, который связан с ненагретой частью подвешенной системы. В приборе установлена крутильная головка, которая приводится электродвигателем с зубчатым редуктором, способным равномерно вращать всю подвешенную систему и поворачивать ее в нулевое положение. Угол вращения определяют по показаниям счетчика числа оборотов на оси двигателя. Вся подвешенная система выравнивается в вертикальном направлении уплотнением Вильсона, а в горизонтальном — перемещением крутильной головки, чтобы отверстие в ячейке Кнудсена находилось в центре печи. Вся подвеска амортизируется электромагнитом, расположенным в ненагреваемой части прибора (рис. 82).

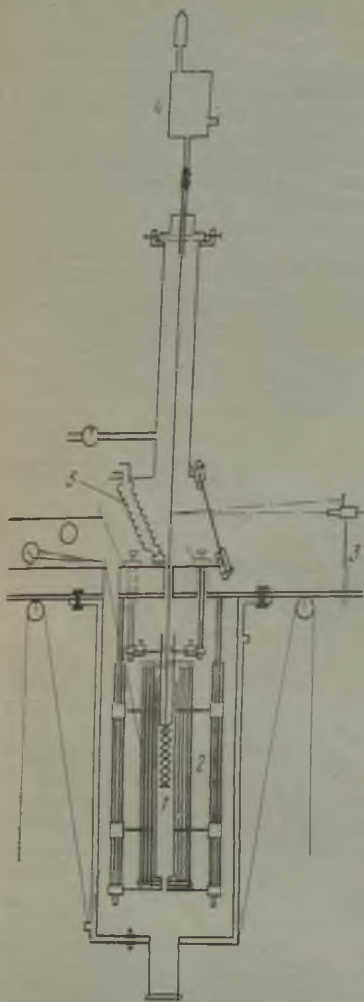
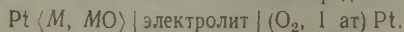


Рис. 82. Прибор для определения давления пара по крутильному варианту эффузионного метода:

- 1 — спиральный вольфрамовый нагреватель сопротивления; 2 — область излучения; 3 — система счета числа оборотов; 4 — двигатель крутильной головки; 5 — электромагнитные амортизаторы

электродов такого элемента может быть платиновая пластинка, соединенная с гранулированной смесью металла и его оксида. Другим электродом может служить газообразный кислород (при давлении 1 ат), контактирующий с платиной. Элемент схематически можно представить следующим образом:



Необходимо поддерживать постоянную температуру в крутильной ячейке, поэтому желательно располагать нагревательный элемент в области излучения как можно дальше от отверстий в ячейке Кнудсена. В противном случае атомы и молекулы могут отскакивать от нагревателя и областей излучения к крутильной ячейке и влиять на точное геометрическое расположение ячейки (видимое кручение может создаваться из-за асимметрии вследствие отскока). Этот эффект более заметен при увеличении давления пара, поэтому считают, что он имеет большое значение при давлениях, для которых рассмотренная методика наиболее применима.

3. Электродвижущие силы

#### Общая часть

Основной проблемой для экспериментатора, применяющего гальванический элемент для измерения термодинамических характеристик, является выбор электролита. Другим не менее важным аспектом является идентификация элементарного электродного процесса, который обратно протекает на каждом из электродов. Рассмотрим элемент, который можно применить для измерения давления диссоциации кислорода в системе металл—оксид металла. Одним из

На одном электроде будет протекать реакция  $0,5O_2 + 2e^- \rightarrow O^{2-}$ , а на другом — окисление металла:  $M + O^{2-} \rightarrow MO + 2e^-$ , что приводит к суммарной реакции  $0,5O_2 + (M) \rightarrow (MO)$ .

В элементе  $(Ag) | (AgBr) | (Br_2)$ , С протекают электродные реакции  $Ag \rightarrow Ag^+ + e^-$  и  $0,5Br_2 + e^- \rightarrow Br^-$ , что приводит к суммарной реакции  $Ag + 0,5Br_2 \rightarrow AgBr$ .

Если система проводит электрический ток только за счет миграции ионов, то электроны должны двигаться от катода к аноду через внешний проводник. Электродный потенциал, генерируемый химической реакцией в элементе, может быть измерен на этом проводнике. При очень высоком сопротивлении такого проводника возникает электродвижущая сила  $E$ , так называемый потенциал открытого контура. Если все компоненты электрода имеют единичную термодинамическую активность, то э. д. с. является стандартной, связанной с изменением стандартной свободной энергии химической реакции в элементе уравнением

$$-\Delta G^\circ = zFE^\circ,$$

где  $z$  — суммарное число электронов, участвующих в электродных реакциях элемента. Так, для приведенных выше элементов соответственно  $z = 2$  и  $z = 1$ .

В большинстве систем, практически используемых при высоких температурах, так называемый электролит обычно обладает некоторой неэлектролитической проводимостью. В этом случае элемент никогда не достигает состояния открытого контура, так как электроны могут мигрировать через электролит, обуславливая протекание химической реакции со скоростью, не зависящей от сопротивления внешнего проводника. Таким образом, реальная электрохимическая система обладает потенциалом

$$E = \frac{RT}{zF} \int_{a_i'}^{a_i''} n_i d \ln a_i, \quad (110a)$$

где  $n_i$  — число переноса ионных частиц, проводимых через электролит с термодинамической активностью  $a_i'$  у одного электрода и  $a_i''$  у другого. При значительной проводимости электролита за счет миграции электронов химическая реакция в элементе может протекать спонтанно; при этом происходит растворение одного электрода и осаждение атомов на другом электроде.

Электроды будут обладать постоянным химическим потенциалом всех компонентов в том случае, если скорость установления равновесия будет выше, чем скорость массопередачи на поверхности раздела электрод—электролит. Рассмотрим элемент, оба электрода которого состоят из смеси металла с оксидом, с «текучим» электролитом ( $n_i < 1$ ). Электрод с более высоким давлением диссоциации кислорода выделяет кислород в электролит в результате поступления электронов через электролит и образования ионов кислорода; таким образом содержание оксида в этом электроде уменьшается. Ионы кислорода поглощаются на другом электроде, который таким образом постоянно окисляется. В том случае, если электродные реакции могут скомпенсировать такое «коррозионное» взаимодействие металла с кислородом и восстановить первоначальный состав на поверхности раздела электрод—электролит, элемент можно использовать для термодинамических измерений. В противном случае э. д. с. будет постоянно изменяться, а полученные результаты будет трудно интерпретировать. При более высоких температурах твердые электролитные системы могут быть проницаемы для газов; в этом случае взаимодействие между электродами и окружающими их газами также может приводить к значительным экспериментальным трудностям.

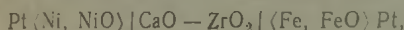
Пористость твердого электролита в большой мере зависит от способа его приготовления, а также от рабочей температуры. Взаимодействие электрода с окружающей атмосферой можно уменьшить или даже практически исключить, выдерживая электроды в газовой фазе с целью предварительного достижения равновесия между газом и электродом, а также разделяя газовые объемы, окружающие электроды.

В электролитах из расплавленных солей э. д. с. может изменяться вследствие реакций, обусловленных растворимостью металлов в расплавленном электролите, влияющих на электроннопроводящие свойства электролита, а также наличия в расплаве катионов различной валентности. Оба этих механизма могут приводить к  $n_i < 1$  и окислительно-восстановительным реакциям на электродах.

При использовании электрохимических методов для определения термодинамических свойств всегда очень важно работать в условиях, обеспечивающих максимальное приближение электролита к состоянию идеальной системы, и вести измерения в области оптимальных рабочих характеристик. Наиболее полное изучение факторов, влияющих на число переноса ионов, было выполнено для твердых электролитных систем, особенно для таких, в которых ионы оксидов передвигаются с высокой скоростью. По сравнению с этими системами изучение расплавленных солей более затруднено, поскольку в них возможна миграция значительного числа частиц, обычно катионов, а результаты для разных катионов весьма различаются. В связи с этим сначала рассмотрим твердые оксидные электролиты.

#### Твердые электролиты

Проводя исследования, авторы [281] использовали твердые вещества, проводящие ионы кислорода, применив флуоритные структуры в элементе типа



в котором протекает реакция



Исследовались природа твердых окисных электролитов, а также их электрическая проводимость в зависимости от давления кислорода в окружающей атмосфере и температуры.

При данной температуре все системы, как правило, характеризуются электронной проводимостью  $n$ -типа ( $\ominus$ ) при низких давлениях кислорода, электролитической проводимостью ( $n_i \approx 1$ ) при средних давлениях и дырочной проводимостью  $p$ -типа ( $\oplus$ ) при высоких давлениях кислорода. При всех условиях общая проводимость электролита связана с числом  $n_i$ , зарядом  $|z_i e|$  и подвижностью  $\mu_i$  каждой из частиц уравнением

$$\sigma = \sum_i n_i |z_i e| \mu_i = \sum_i \sigma_i,$$

где  $\sigma_i$  — парциальная проводимость данной частицы  $i$ . Установлено, что полупроводниковый компонент проводимости оксидов обычно связан простым степенным соотношением с давлением кислорода. Так, согласно Шмальцриду [282]:

$$\sigma_{\ominus} = p_{\text{O}_2}^{-1/n}, \quad \sigma_{\oplus} = p_{\text{O}_2}^{-1/m}, \quad (1106)$$

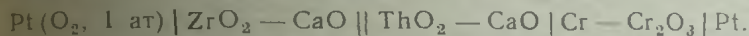
где  $p_{\ominus}$ ,  $p_{\oplus}$ ,  $n$  и  $m$  — постоянные для данной системы. Ионная проводимость не зависит от давления кислорода и связана с коэффициентом диффузии кислорода в твердом теле уравнением Нернста—Эйнштейна:

$$\sigma_{\text{ион}} D_{\text{O}_2} = 4en_{\text{O}_2} / kT. \quad (1107)$$

Следовательно, область давлений кислорода, в которой наблюдается электролитическая проводимость, будет тем больше, чем выше коэффициент диффузии, и в том случае, если не происходит изменения валентностей катионов, приводящего к восстановлению и окислению. Таким образом, стабильность валентности основных катионов является важным требованием для получения электролитов, а содержание примесей с переменной валентностью (например,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ) должно поддерживаться минимальным. Вследствие исключительной сложности приготовления образцов, контроля за атмосферой при высоких температурах и измерения электропроводностей данные, полученные в электролитных системах, обнаруживают некоторый разброс. Установлено, что ионные проводимости электролитов на основе  $\text{ZrO}_2$  почти на порядок больше, чем электролитов на основе  $\text{ThO}_2$ .



[283]. В системах на основе окиси циркония  $n_i \approx 1$  до  $p_{O_2} \leq 1$  ат, в то время как в электролитах на основе  $ThO_2$   $n_i \approx 0,6$  при  $1000^\circ C$  и  $p_{O_2} = 1$  ат. При низких давлениях электролиты на основе  $ZrO_2$  начинают проявлять проводимость  $n$ -типа при  $p_{O_2} = 10^{-20}$  ат и  $1000^\circ C$ , а электролиты на основе  $ThO_2$  удовлетворительно функционируют при  $p_{O_2} = 10^{-30}$  ат. Очевидно, что  $ZrO_2$  — более предпочтительный материал для измерения потенциала кислорода при высоких парциальных давлениях на данном электроде, а  $ThO_2$  — при низких давлениях кислорода. В случае, когда в элементе на одном электроде высокое, а на другом низкое парциальное давление кислорода, при  $t \leq 1200^\circ C$  можно применять два электролита:



В таких системах энергия активации ионной электропроводности обычно составляет 25—30 ккал/моль, а проводимость при рабочих температурах 600—1600  $^\circ C$  примерно в 4 раза превышает проводимость электролитов при  $1000^\circ C$ .

*Твердые электроды в кислородных концентрационных элементах.* Разработан ряд систем с электродами сравнения для кислородных концентрационных элементов; большинство полученных для них данных обобщены в обзорной статье Раппа и Шорса [284]. Системы сравнения установлены для каждого порядка величины давления кислорода в интервале от 1 до  $10^{-18}$  ат при  $1000^\circ C$ ; три системы ( $MnO$ — $NbO$ — $NbO_2$  и  $Ta$ — $Ta_2O_5$ ) имеются для давления  $10^{-24}$  ат. Таким образом, уже имеющиеся фундаментальные разработки позволяют проводить большое число электрохимических исследований, применяя гальванические элементы с окисными электролитами для получения термодинамических данных.

Большое число систем электродов сравнения необходимо для правильного выбора электрода, потенциал которого будет примерно равен потенциалу кислорода в неизвестной исследуемой системе. Минимизацией этого различия потенциалов и, следовательно, э. д. с. элемента можно сделать минимальным влияние любых электронных открытых контуров в электролите. Далее во многих случаях появляется возможность менять полярность элемента, чтобы неизвестный электрод являлся катодом или анодом для электрода сравнения. Наложение малых возмущений переменного тока допустимо для установления равновесия на поверхности раздела окисных электролитов [285].

Стил и Олкокк [283] при разработке ряда электродов сравнения последовательно создавали в корпусе из  $Al_2O_3$  высокий вакуум вокруг гранул электролита и электродов (рис. 83).

В работе [286] использован электролит, помещенный в трубку, закрытую с одного конца. Трубка была вакуумирована и гранулированная смесь  $M$ — $MO$  напрессована на дно трубки. С наружной стороны трубка контактировала с порошкообразной смесью  $M$ — $MO$  или с чистым газообразным кислородом (рис. 84). Воспроизводимость величин э. д. с. в обеих работах составляла  $\pm 1$  мВ практически для всех изученных элементов.

Первое исследование выполнили Кюккола и Вагнер, которые выдерживали электрод и гранулы электролита в одном и том же потоке инертного газа. Полученные результаты хорошо согласуются с данными других исследователей.

Такое общее состояние дел ни в коем случае не является типичным. Так, например, Рапп [287] при изучении системы  $Mo$ — $MoO_2$ , применяя систему открытой трубки («open stack») с электродами сравнения  $Ni$ — $NiO$  и  $Fe$ — $FeO$ , установил, что величина э. д. с. при использовании гелия для создания инертной атмосферы очень сильно зависит от скорости подачи газа. Рапп реконструировал элемент, чтобы устранить этот эффект (рис. 85). Форма электролита была выбрана такой, чтобы гранулы электрода могли быть углублены в электролит и защищены от паразитных реакций с газовой фазой.

Наиболее убедительное доказательство устранения обоюдного взаимодействия электродов может быть получено, когда одним из электродов является сплав, смешанный с оксидом одного из компонентов, или однофазная система переменного состава. Любой перенос кислорода к электроду из сплава или от него как через газовую фазу, так и через электролит непременно приведет к изменению состава сплава и, следовательно, к изменению величины э. д. с. элемента. Денч и Кубашевский [288] сообщают об успешном изучении системы, включающей твердый

сплав меди с кобальтом. Первой задачей работы являлось устранение температурного градиента, для чего электроды помещали в одну и ту же зону, чтобы э. д. с. симметричного элемента

$Pt | Co, CoO | ZrO_2 \cdot CaO | Co, CoO | Pt$   
 была близка к нулю. Следует отметить, что достижима точность  $\pm 0,2$  мВ при использовании элемента

$Pt | Co, CoO | ZrO_2 - CaO | Co -$   
 $- Cu, CoO | Pt$

с электродами, расположенными в одной и той же зоне печи.

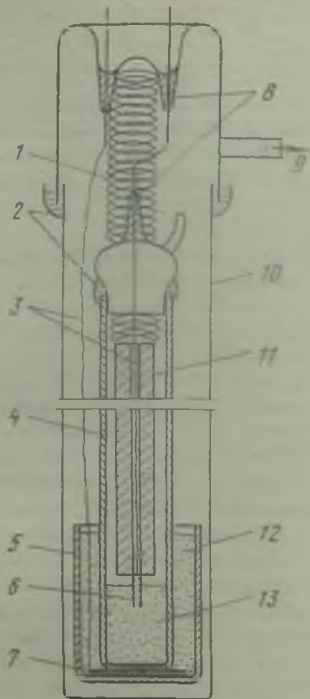
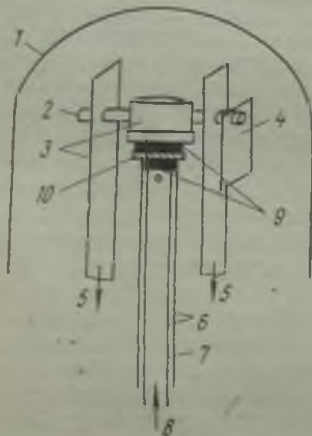


Рис. 83. Вакуумный аппарат, применявшийся Стилом и Олкокком [283]:

1 — корпус из оксидов алюминия или кремния; 2 — стержень из  $Al_2O_3$ ; 3 — пластины из оксида алюминия; 4 — титановая пластина; 5 — пружины; 6 — трубки из оксида алюминия; 7 — нагруженная пружина; 8 — трубка для подачи или откачки газа; 9 — электроды; 10 — электролит

Рис. 84. Вакуумный аппарат со стабилизированным электролитом из оксида циркония, применявшийся в работе [286]:

1 — пружина; 2 — цементные изоляторы Хотинского; 3 — изолированная платиновая проволока; 4 — трубка (90 %  $ZrO_2 + 10$  %  $CaO$ ); 5 — тигель из  $ThO_2$ ; 6 — никелевый стержень; 7 — платиновая пластинка; 8 — изоляторы из вольфрамового стекла; 9 — выход к вакуумному насосу; 10 — трубка из плавленного кварца; 11 — прижимной стержень из  $Al_2O_3$ ; 12 — смесь  $Mo_x - Mo_y$ ; 13 — смесь  $Ni - NiO$

Для элемента

$Pt | Cu, Cu_2O | ZrO_2 - CaO | Ni, NiO | Pt$

полученные результаты хорошо согласуются с данными, приведенными ранее в работах [283, 289].

Влияние температурного градиента в электрохимическом элементе может обусловить появление дополнительной э. д. с. Коэффициент Зеебека, который опи-

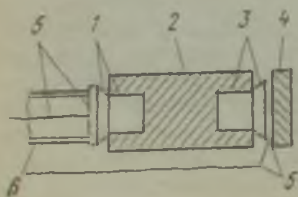


Рис. 85. Элемент Раппа [287], позволяющий свести к минимуму взаимодействие газа с электродом:

1 —  $(Fe + FeO)$  или  $(Ni + NiO)$ ; 2 — электролит состава 85 %  $Zr + 13,15$  %  $Ca + 1,25$  %  $O$ ; 3 —  $(Mo - MoO_2)$ ; 4 — закрепленная керамическая плитка; 5 — платина; 6 — кварцевая трубка, прижимаемая пружиной

связывает это влияние для единичного температурного градиента, определялся в основном с применением газовых электродов и симметричных элементов. Установлено, что наиболее точное значение коэффициента Зеебека можно получить при использовании окисных электролитов, и оно будет функцией абсолютной величины потенциала кислорода на электродах. Фишер [290] установил, что при относительно высоких давлениях кислорода  $10^{-2}$ —1 ат коэффициент Зеебека, мВ, для электролита  $ZrO_2-CaO$  можно определить из зависимости

$$\Delta V/\Delta T = 0,46 + 0,0219 \ln (159/p), \quad (110г)$$

где  $p$  — давление кислорода, торр, 159 — парциальное давление кислорода в воздухе.

Авторы работы [291] пришли к выводу, что в том случае, когда воздух или кислород контактируют с электродами в симметричном элементе, коэффициент  $\alpha$  составляет  $0,095 \pm 0,005$  мВ/°С для  $ZrO_2-CaO$  и  $0,050 \pm 0,005$  мВ/°С для  $ThO_2-CaO$ , когда э. д. с. элемента выражается уравнением

$$E = \frac{R}{AF} \int_{T_1, p'_{O_2}}^{T_2, p_{O_2}} n_{O_2} \ln p_{O_2} dT + \alpha (T_2 - T_1), \quad (110д)$$

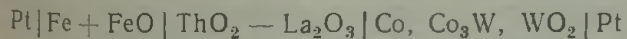
где  $p'_{O_2}$  имеет равные значения для каждого электрода. Следует упомянуть, что  $n_{O_2} = 1$  для электролита на основе  $ZrO_2$  и  $n_{O_2} < 1$  для электролита на основе  $ThO_2$ . Авторы [292] исследовали э. д. с., генерируемые в электролите  $ZrO_2-CaO$  при 700—1280 °С и давлениях кислорода от 1 до  $10^{-18}$  ат. Они проанализировали соотношение

$$\Delta V/\Delta T = (0,5 \Delta \bar{S}_{O_2} - \Delta \bar{S}_{(e^-, Pt)} - 0,25 \Delta \bar{S}_{O_2}) F, \quad (110е)$$

где первые два члена правой части уравнения представляют собой необратимые изменения энтропии переноса по температурному градиенту для ионов кислорода и электронов, а третий член — обратимое изменение энтропии. Различие в  $\Delta V/\Delta T$  для двух различных давлений газа при том же самом градиенте температуры, как следует из вышеприведенного уравнения, является постоянным. Авторы [292], используя данные работы [293], получили постоянное значение  $\Delta \bar{S}_{(e^-, Pt)} \approx \approx 11$  кал/(моль·К).

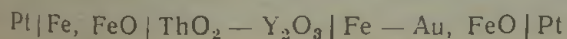
Результаты, полученные Фишером и Гото, охватывают значительно более широкий интервал давлений кислорода. Однако для полного анализа влияния температурных градиентов требуется проведение дополнительных исследований с использованием гальванических элементов рассмотренного типа.

Эти элементы можно применить и для измерения активности компонентов бинарных сплавов (например, медно-никелевых [294]) или энергии Гиббса образования интерметаллического соединения. Ее значение, например, для соединения  $Co_3W$  было получено с помощью элемента



в работе [295]. Определение активности металла электрода по величинам э. д. с. возможно только в том случае, если состав оксида очень близок к стехиометрическому или же если имеется достаточно полная информация относительно потенциалов металла и кислорода в оксиде нестехиометрического состава. Приняв, что в элементе с медноникелевым сплавом оксид никеля имеет единичную активность независимо от активности никеля, можно непосредственно определить активность никеля в медноникелевом сплаве по известным значениям энергии Гиббса образования сплава и кислородного потенциала электрода. Аналогично в элементе для изучения  $Co_3W$  можно считать, что  $WO_2$  обладает единичной активностью.

Однако если оксидом является  $FeO_{1+x}$  неопределенного стехиометрического состава, то  $\alpha_{Fe} p_{O_2}^{1/2} \neq const$ , так как активность вюстита, находящегося в равновесии с чистым железом, не остается единичной для всей фазы. В связи с этим при исследовании элемента



пришлось внести соответствующие поправки для того, чтобы получить правильные значения активности железа [296]. Электролиты на основе  $\text{ThO}_2$  были использованы в этой работе с учетом того, что при длительном контакте и  $t \approx 1000^\circ\text{C}$  оксиды железа взаимодействуют с электролитами на основе  $\text{ZrO}_2$ .

Для твердых однофазных электродов почти обязательно помещать электрод в закрытую камеру (одна стенка которой является электролитом), чтобы устранить реакции с газовой фазой. Аппараты, разработанные в [297, 298], представлены соответственно на рис. 86 и 87. Поскольку диффузия в оксиде протекает медленно, не следует пользоваться спеченными гранулами исследуемого оксида, лучше нанести его в виде порошка на поверхность электролита, находящегося в закрытой камере и соединенного с платиновой проволокой. Платина, вероятно, вы-

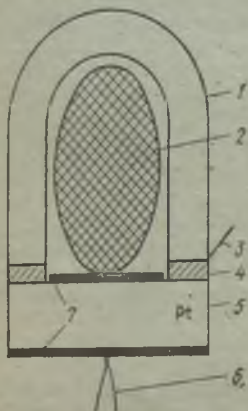


Рис. 86. Аппарат Третьякова и Раппа [297] для исследования нестехиометричности оксида никеля:

1 — замкнутая трубка из  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; 2 — образец оксида в платиновой сетке; 3 — платиновый провод; 4 — изолятор из пирекса; 5 — электролит из оксида кальция и стабилизированного оксида циркония; 6 — провода Pt/Pt — Rh-термопары; 7 — платиновые электроды

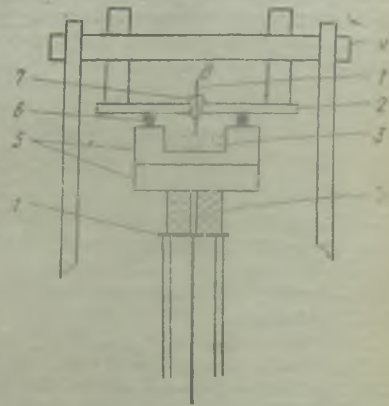


Рис. 87. Аппарат Задора и Олкока [298] для исследования нестехиометричности  $\text{MoO}_{2+x}$ :

1 — платиновые провода; 2 — крышка из оксида алюминия; 3 — порошкообразный электрод; 4 — электроды сравнения; 5 — тигель из электролита; 6 — золотая прокладка; 7 — платиновый контактный провод в стеклянной изоляции; 8 — стержни из оксида алюминия для уплотнения элемента

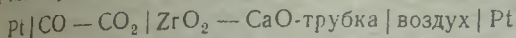
полняет роль проводника электронов к электроду, газовая фаза которого является основным распределителем кислорода внутри закрытой камеры электрода. Если через элемент протекает регулируемый ток, состав оксида может измениться, поскольку прохождение тока связано с переносом кислорода от одного электрода к другому в направлении, зависящем от приложенного напряжения.

**Газовые электроды в кислородных концентрационных элементах.** Установлено, что система, в которой газ с фиксированным парциальным давлением кислорода пропускается над твердым окисным электролитом с платинированной поверхностью, идентична обратимому кислородному электроду [299]. Эту систему можно использовать для измерения потенциала кислорода в смеси кислорода с инертным газом и других смесей (например,  $\text{H}_2$ — $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}$ — $\text{CO}_2$ ), в которых кислород имеет точно известный потенциал в интервале  $400$ — $1700^\circ\text{C}$ .

Газовые электроды используют как электроды сравнения при определении термодинамических функций твердых электродов, состоящих из металла и его оксида, а также для наблюдения за газовой фазой в системах, где конденсированные нестехиометрические фазы находятся в равновесии с газами с постоянным потенциалом кислорода и при контроле газовой атмосферы в печах для отжига сплавов.

Наблюдать за газовой фазой наиболее удобно, используя пробирку из  $\text{ZrO}_2$ — $\text{CaO}$ , платинированную снаружи и контактирующую с платиновой проволокой —

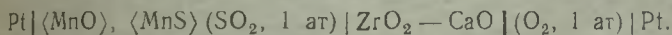
проводником электронов в колтуру измерения э. д. с. В трубку можно ввести твердый или газовый электрод сравнения. Вокруг платинированного электрода постоянно должен проходить газ для обеспечения постоянного потенциала кислорода. Верхний температурный предел работы газового электрода зависит от наличия кислорода в газе. Авторами работы [300] установлено, что э. д. с. элемента



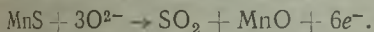
была близка к теоретической величине при 1000 и 1200 °С, однако при 1400 и 1600 °С эти значения занижались соответственно на 15 и 300 мВ в том случае, когда отношение содержаний  $\text{CO}/\text{CO}_2$  составляло 100/1. Было показано, что отклонения обусловлены протеканием кислорода через трубку, значительным при  $t > 1200$  °С; однако при использовании в качестве электрода сравнения  $\text{Mo}-\text{MoO}_2$  вместо воздуха результаты вновь были близки к теоретическим значениям. Таким образом, электродом сравнения должен быть газ с низким давлением кислорода или плотный электролит. Хорошим критерием пригодности газового электрода является независимость измеряемых значений э. д. с. от скорости подачи газа в широком интервале скоростей для газовой смеси данного состава. Любая утечка, позволяющая воздуху смешиваться с подаваемым газом, естественно, сделает бесполезной проверку зависимости э. д. с. от скорости потока.

Смит, Месарош и Амата исследовали проницаемость трубок из  $\text{ZrO}_2-\text{CaO}$ ,  $\text{HfO}_2-\text{CaO}$  и чистой  $\text{ThO}_2$  [301]. Полученные результаты показывают, что эти трубки обладают примерно одинаковой проницаемостью для кислорода при 1100—2050 °С. Очевидно, меньший коэффициент диффузии ионов кислорода в трубках на основе  $\text{ThO}_2$  и  $\text{HfO}_2$  компенсируется большей концентрацией положительных дырок, что и обеспечивает одинаковый поток кислорода во всех этих системах.

Использование газовых электродов для определения потенциала кислорода не ограничивается системами металл—кислород. Ларсон и Эллиотт [302] использовали эти электроды для изучения сульфидных систем в таких элементах, как



Так как активности марганца в  $\text{MnO}$  и в  $\text{MnS}$  известны, потенциалы кислорода и серы можно фиксировать в условиях равновесия с  $\text{SO}_2$  при заданном давлении. Электродная реакция в левой части элемента может быть записана как

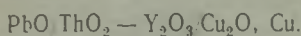


В этой системе давления кислорода и серы являются низкими, однако при изучении такого сульфида, как  $\text{PtS}$ , левый (в формуле) электрод представляет собой смесь металлической платины и сульфида. Это является причиной того, что платина не образует конденсированную окисную фазу при высоких температурах и давлениях кислорода меньше 1 ат. Наконец, если оксид намного стабильнее сульфида, например в случае  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  и  $\text{TaS}_2$ , то один из электродов будет находиться в равновесии с газообразной смесью серы и сернистого ангидрида.

**Жидкие электроды.** Высокие коэффициенты диффузии в жидких системах по сравнению с твердыми телами приводят к тому, что электроды в жидком состоянии обычно достигают состояния равновесия значительно быстрее, чем в случае твердых электродов. Применение жидких электродов характеризуется рядом преимуществ, в частности быстрым установлением равновесия. Легкость установления контакта с жидкими электродами также является их несомненным преимуществом по сравнению с твердыми электродами, в которых для создания контакта необходимо избыточное давление. Основным недостатком является то, что в результате контакта с жидкими электродами корродируют металлы и этому приходится уделять много внимания при конструировании элементов с жидкими электродами.

Однако высокие коэффициенты диффузии являются большим преимуществом при изучении разбавленных растворов кислорода в жидких металлах, подчиняющихся закону Генри. Возможность переноса кислорода в электролите от одного электрода к другому была впервые использована в работе [303] при изучении разбавленных, ненасыщенных растворов кислорода в жидком свинце и олове. Подчинение этих систем закону Генри было показано в элементе с применением электрода  $\text{Ni}/\text{NiO}$  в качестве электрода сравнения путем титрования известных количеств кислорода в жидком металле и вне его. Определенное количество ме-

талла помещали в тигель, сделанный из того же материала, что и электролит, и служащий электродом. Величину э. д. с. элемента измеряли при различных содержаниях кислорода, вплоть до насыщения. На рис. 88 показана типичная кривая титрования при 700 °С для элемента



В том случае, когда требуется высокая рабочая температура (например, 1600 °С при изучении процессов выплавки стали), для достижения длительного времени работы электрохимического элемента электролит и электрод сравнения необходимо погружать в расплав медленно во избежание термического разрушения электролита. Для длительных лабораторных экспериментов целесообразно применять трубки из стабилизированного  $\text{ZrO}_2$  с подходящим электродом сравне-

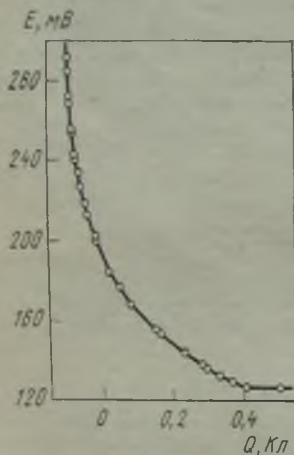


Рис. 88. Изменение э. д. с. элемента  $\text{Cu} | \text{Cu}_2\text{O} | \text{ThO}_2 - \text{Y}_2\text{O}_3 | \text{PbO} | \text{Pb}$  в зависимости от величины заряда, прошедшего через элемент. Кривая соответствует растворению кислорода в свинце, отрезок прямой — выделению  $\text{PbO}$

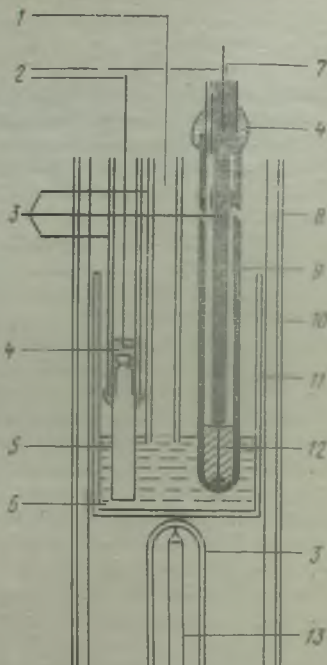


Рис. 89. Аппарат с трубкой из оксида циркония для изучения разбавленного раствора кислорода в жидком металле: 1 — место добавления сплава; 2 — платиновые провода; 3 — трубки из оксида алюминия; 4 — цемент с оксидом алюминия; 5 — хромовая металлокерамика; 6 — расплавленный металл; 7 — трубка для подачи аргона; 8 — реакционная трубка; 9 — трубка из твердого электролита; 10 — алюминиевый корпус; 11 — тигель из оксида алюминия; 12 — электрод из  $\text{Ni} - \text{NiO}$ ; 13 — термопара

ния (рис. 89). Основная проблема при постановке эксперимента заключается в нахождении хороших контактных материалов, которые будут оставаться в жидком металле в течение длительного времени, не корродируя. Было найдено, что металлокерамику, содержащую оксиды алюминия или циркония и тугоплавких металлов, в частности молибдена, можно применять для исследований в жидких меди и железе. В качестве контрольного прибора, который приходится быстро погружать в жидкий металл при  $t > 1000$  °С, можно пользоваться кислородным пробником, время погружения которого составляет 30—60 с. Существует несколько разновидностей этого прибора, в большинстве которых трубка из материала электролита заменена гранулой электролита, впаиванной либо цементированной в конец открытой кварцевой трубки (рис. 90). Электродами сравнения для таких кислородных пробников могут быть системы  $\text{Mo} - \text{MoO}_2$  [304],  $\text{Cr} - \text{Cr}_2\text{O}_3$  [305], газы  $\text{O}_2$ ,  $\text{CO}_2$  или воздух в контакте с платиной.

В ряде работ для определения активности окислов в жидком шлаке применяли твердые окисные электролиты. Типичным примером является измерение активности PbO в жидких силикатах свинца, проведенное несколькими группами исследователей [306—309] с использованием элемента Pb, PbO—SiO<sub>2</sub>/электрод сравнения. Разброс полученных значений активностей весьма велик — больше, чем в наиболее тщательно выполненных этим методом работах. Например, при мольной доле PbO, равной 0,6, с учетом всех полученных результатов величины активности изменяются от 0,22 до 0,38 при 1000 °С. Это соответствует интервалу парциальных свободных энергий оксида свинца ± 70 кал или интервалу значений э. д. с. ± 15 мВ.

### Другие гальванические элементы

Одним из основных преимуществ электролитов на основе ZrO<sub>2</sub> и ThO<sub>2</sub>, помимо возможности измерения активностей кислорода, является то, что твердый электролит способен создать эффективный барьер между электродами независимо от их агрегатного состояния. Для разделения электродов электролит может быть помещен в тигли и трубки. В связи с этим дальнейшая разработка твердых электролитов является очень важной, поскольку это конструктивное преимущество необходимо для изучения высокотемпературных систем. К сожалению, за более чем десятилетний период исследований было найдено очень мало новых электролитов для работы при высоких температурах. Два наиболее перспективных из них — это фторид кальция, проводящий электричество за счет миграции фторид-иона, и окись алюминия, которая может быть использована для определения активностей натрия, калия и серебра. Оригинальные исследования [310] показывают, что проводимость фторида кальция того же порядка, что и электролитов на основе оксида циркония, причем осуществляется она вследствие перемещения промежуточно образующихся фторид-ионов. Добавки иных фторидов не приводят к увеличению проводимости, а монокристалл CaF<sub>2</sub> является очень хорошим электролитом. Этот материал использовался при  $t < 900$  °С, но не всегда успешно; большое внимание необходимо уделять газовой среде, контактирующей с электролитом. Наиболее лучшей является освобожденная от кислорода и высушенная среда аргона или гелия. Однако даже в этом случае полезно поместить некоторое количество порошкообразного CaF<sub>2</sub> над электролитом по ходу газа, чтобы газовая фаза могла находиться в равновесии не только с поверхностью электрода, но и с другой твердой поверхностью. Если эти требования выполняются, то для работы может быть использован ряд электродов сравнения, разработанных ранее, например: Mg, MgF<sub>2</sub> [311], Cr, CrF<sub>2</sub> [312], U, UF<sub>3</sub> [313].

Очевидным преимуществом фторидного электролита является то, что он может применяться для работы с электродами, содержащими металлы, для которых характерна высокая растворимость кислорода и которые, следовательно, были бы нестабильными при работе с окисными электролитами. Однако необходимо отметить недостаток информации о фазовых диаграммах M—F. Отклонения термодинамических величин, характеризующих фториды, от стехиометрических значений могут быть меньшими, чем в случае оксидов, однако информации об этом накоплено очень мало.

Использование фторидов весьма целесообразно также при изучении карбидов и боридов металлов. Автором первой работы [314] в этом направлении была полу-

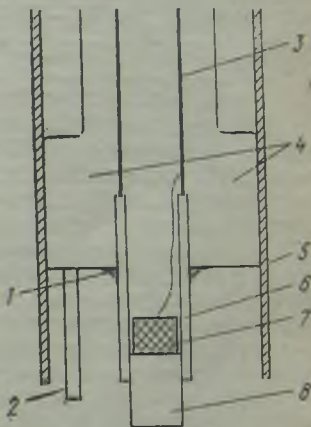
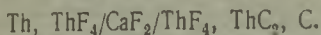


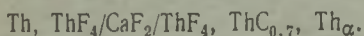
Рис. 90. Кислородный пробник, применяемый при температурах варки стали (~1600 °С):

- 1 — керамическая паста; 2 — молибденовый провод; 3 — металлический провод; 4 — керамический держатель; 5 — железный корпус; 6 — кварцевая трубка; 7 — электрод сравнения; 8 — гранулы электролита

чена величина свободной энергии образования дикарбида тория ( $\text{ThC}_2$ ) с использованием указанного электролита в гальваническом элементе



Очевидно, в этом элементе измеряется активность тория в карбиде при равновесии с углеродом. В аналогичной работе [315] получены значения свободных энергий образования  $\text{ThC}$  и  $\text{ThC}_2$  с насыщенными углеродом электродами, находящимися в равновесии с  $\text{ThC}_{0,7}$ . Твердый раствор содержит  $\sim 10\%$  (ат.) углерода, вследствие чего активность металла в электроде  $\text{ThC}_2 - \text{ThC}_{0,7}$  уменьшается до 0,84. Таким образом, при 800—1000 °C наиболее применимы гальванические элементы:



В работе [316] использован тот же метод для изучения элементов с электродами из борида тория при 800—950 °C. Это открывает относительно новую область работ по изучению э. д. с. в твердых телах.

Авторы работы [317] для решения проблем, связанных с гидролизом электролита, предлагают вакуумировать гальванический элемент и нагревать его при 500—700 К перед пропуском газа. Для сохранения атмосферы аргона вблизи элемента помещали танталовую лодочку со стружками тория, иттрия или лантана. Элемент помещали в печь в кварцевом сосуде с двойными стенками, и инертный газ непрерывно пропускался между ними.

Горячим прессованием из фторида кальция можно изготовить тигли, однако до настоящего времени они еще не применялись при измерении э. д. с.

Другим перспективным материалом является  $\beta$ -оксид алюминия, применявшийся для измерения активностей натрия в сплавах. Этот материал имеет формулу  $\text{NaAl}_{11}\text{O}_{17}$  и допускает быструю преимущественную миграцию ионов натрия, калия и серебра между достаточно далеко отстоящими друг от друга кристаллическими плоскостями; таким образом, этот материал может быть использован при рабочих температурах от комнатной до  $\sim 800$  °C. Авторы [318] показали, что в случае серебра  $\beta$ -оксид алюминия характеризуется числом переноса электронов  $< 10^{-4}$  при 550—790 °C и давлениях кислорода от 1 до  $10^{-24}$  ат.

Изостатическим прессованием при 1400 ат и последующим отжигом при  $t \approx 1700$  °C из этого материала могут быть изготовлены гранулы или трубки [319]. Авторы работы [320] нанесли гранулы  $\beta$ -оксида алюминия на трубку из окиси алюминия, используя пасту Ковара, состоящую из стекла и этиленгликоля, которую медленно нагревали до 300 °C и затем короткое время обжигали при 1000 °C. Полученную деталь можно использовать для выявления натрия в жидком олове при 500 °C. При высоких температурах наблюдается тенденция к потере натрия  $\beta$ -оксидом алюминия. В связи с этим желательно перерабатывать его методом горячего прессования, которым уплотнение обычно достигается при более низких температурах, чем в случае переработки при атмосферном давлении. Новым способом уменьшения потерь при испарении в условиях атмосферного давления является зонная плавка, рассмотренная в работе [321] на примере изготовления длинных трубок из  $\beta$ -оксида алюминия.

Фрей и Сэвори [322], изучая натриевосвинцовые сплавы в интервале 350—500 °C при  $N_{\text{Na}} = 0,044 - 0,78$ , пользовались трубками из  $\beta$ -оксида алюминия. В этом случае элемент может быть представлен в виде [нерж. сталь, Na/ $\beta$ -оксид алюминия/Na—Pb, нерж. сталь]. Для получения разбавленных натрийсвинцовых сплавов был проведен ряд экспериментов по кулонометрическому титрованию от натриевого электрода к свинцовому; как правило, значения э. д. с., находясь в пределах  $\pm 1$  мВ. Было установлено, что при нагревании и последующем охлаждении равновесие устанавливается очень быстро. Полученные результаты хорошо согласовывались с данными работы [323], в которой использовали стеклянный электрод, а также с результатами других электрохимических исследований этой системы.

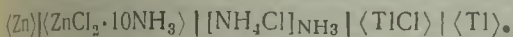
Элементы, применяемые для измерений э. д. с. в водных растворах, сравнительно просты, многие из них описаны в литературе. Элемент, как правило, состоит из стеклянной H-образной трубки или двух стаканов; в соединительной



трубке содержится раствор. При измерении э. д. с. необходимо использовать чистые препараты [324, 325]. С этой целью ртуть перед употреблением обычно многократно перегоняют, амальгамы расплавляют в атмосфере водорода, а соли несколько раз перекристаллизовывают. Установлено, что равновесие достигается значительно быстрее в тех случаях, когда подготовка электродов, например таких как  $(\text{Hg}_2\text{Br}_2) | \text{KBr} | \text{aq}$ , происходила в отсутствие воздуха [324]. Необходимо, чтобы применяемые соединения находились в их наиболее устойчивом состоянии, что позволяет исключить возможность превращений в ходе опыта [325].

Для исследования систем, состоящих из жидких амальгам и водных электролитов, был предложен [326] гальванический элемент (рис. 91). Пользуясь им, можно одновременно работать с несколькими образцами, что экономит время при проведении серийных экспериментов. Амальгаму вводят специальной пипеткой. Провода изготовляют из платиновой проволоки, а газовый объем над раствором заполняют очищенным водородом.

Эллиот и Йост [327] применяли в элементе в качестве растворителя жидкий аммиак:



Элемент Н-образной формы был снабжен специальным приспособлением для введения очищенного аммиака.

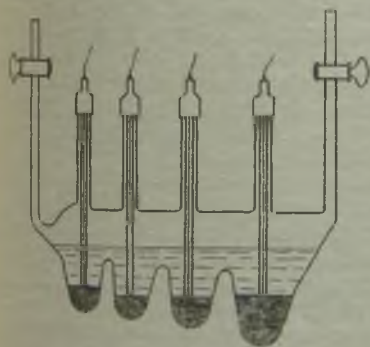
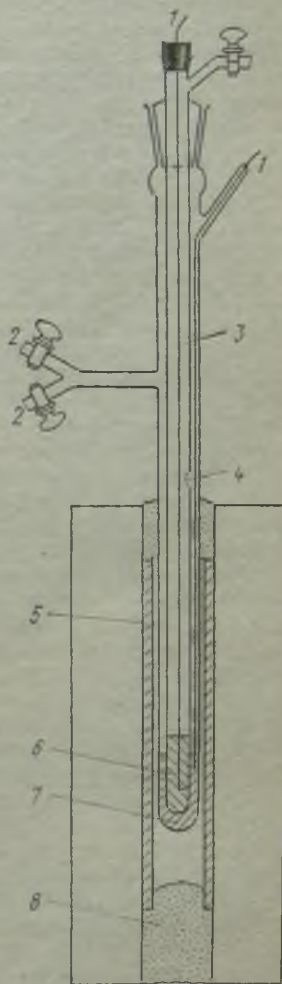


Рис. 91. Элемент Ричардса для измерения э. д. с. в жидких амальгамах

Рис. 92. Элемент со стеклянным электролитом для измерения э. д. с. сплавов:

1 — железный провод; 2 — краны; 3 — внутренний стеклянный сосуд; 4 — отверстие во внутреннем сосуде; 5 — силициевая трубка; 6 — исследуемый сплав; 7 — натрий; 8 — мышьяк



В качестве примера использования разнообразных растворителей можно привести работу [328], в которой э. д. с. концентрационного элемента  $\text{Ag} - \text{AgNO}_3$  сравнивалась с величинами, вычисленными из данных по электропроводности. Очень хорошее совпадение с теоретическими величинами наблюдалось для этилового спирта, пиридина и хинолина; хорошее совпадение — для ацетонитрила, бензонитрила, анилина; в случае метилового и изоамилового спиртов и ацетона имелся значительный разброс данных.

Элементы для исследования жидких сплавов при высоких температурах также обычно Н-образной формы изготавливают из Пирекса или плавяного

кварца [329, 330]. В вертикальных трубках находятся электроды, покрытые раствором, который также наполняет поперечную соединительную трубку. При высоких температурах обычные водные растворы заменяют расплавленной смесью солей. В качестве проводников тока обычно применяют платину, углерод или железо. Жидкий магний под поверхностью более плотной расплавленной соли удерживают железной сеткой.

Электролиты, наиболее часто используемые при высоких температурах, состоят из хлоридов щелочных металлов, в которых растворено небольшое количество соли переносимого металла. Обычно применяют эвтектические смеси хлоридов лития и калия ( $t_{пл} = 359^\circ\text{C}$ ) и хлоридов лития и рубидия ( $t_{пл} = 312^\circ\text{C}$ ). Для более низких температур рекомендуется эвтектическая смесь ацетатов натрия и калия ( $t_{пл} = 233^\circ\text{C}$ ), однако она разлагается при  $300^\circ\text{C}$ .

Особое внимание следует уделять выбору и подготовке таких электролитов для опыта. В случае применения гигроскопичных солей, например хлорида лития, они предварительно должны быть полностью обезвожены, чтобы исключить затруднения, возникающие вследствие присутствия влаги или образования кислородсодержащих солей [331]. Эллотт и Чипман добавляли 0,6 % расплавленного KOH к электролиту, состоящему из смеси KCl—LiCl, чтобы нейтрализовать ионы водорода, образующиеся в результате гидролиза соли в присутствии влаги. Металл электролита может иметь различные устойчивые валентные состояния, однако в исследуемой системе он должен находиться только в одном из этих состояний. Это возможно при выборе такой смеси солей, в которой образуются соответствующие комплексы.

При использовании некоторых амальгам щелочных металлов водные растворы нельзя применить вследствие того, что вода реагирует с амальгамами. Вместо водных растворов Льюис [332] применял растворы иодидов калия и натрия в этиламине. Хауффе [333] для устранения упомянутого затруднения при электрохимическом исследовании расплавленных систем Na—Hg и Na—Cd использовал в качестве твердого электролита стекло. Предложенный им прибор показан на рис. 92. Согласно [334] ионы натрия в стекле проводят электрический ток, причем соблюдается закон Фарадея. Используя стекло состава 70,2 % SiO<sub>2</sub>, 9,5 % CaO, 14 % K<sub>2</sub>O, 6 % Ti<sub>2</sub>O, 0,3 % As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в качестве электролита, автор [335] применил аппарат Хауффе для исследования жидких таллиевых сплавов, в частности его сплавов с оловом. В этом случае, однако, скорость установления равновесия была меньшей, очевидно, вследствие меньшей скорости диффузии в стекле ионов таллия по сравнению с ионами натрия. Во всяком случае элемент Хауффе—Фирка является, вероятно, наиболее подходящим для изучения сплавов, содержащих натрий, калий, таллий и возможно некоторые другие металлы.

Ричардс и Конант [336] сконструировали прибор для исследования жидких сплавов типа амальгамы натрия, которые быстро окисляются при контактировании с водным раствором электролита (применялся раствор NaOH). Две исследуемые амальгамы непрерывно вытекали из двух капиллярных трубок по каплям, в результате чего электролит все время находился в контакте с практически свежей поверхностью амальгамы. (Подобное устройство применяется и в полярографе Гейровского, который в настоящее время широко используется для серийных анализов сплавов).

Для измерения э. д. с. в системах, состоящих из твердых сплавов и ртути, в водном электролите Олендер [337] применял элемент, показанный на рис. 93. Диаметр прибора 2,5 см; для предотвращения окисления использовали водород. В элемент одновременно погружались четыре электрода.

Авторами [338] разработан прибор, представленный на рис. 94, который позволяет тщательно приготовленную расплавленную смесь солей привести в контакт с электродами без риска внести загрязнение. Прибор был изготовлен из высокопрочного стекла «Supremax». Соли очищались и расплавлялись в вакууме в резервуаре, изображенном в правой части рисунка. Затем прибору придавали наклонное положение, снимали вакуум и жидкость переливали в элемент, который после этого запаивали.

Применение расплавов солевых электролитов (смеси галогенида и ацетата) в опытах Олендера и Вайбке было связано со значительными затруднениями даже в тех случаях, когда электролиты были тщательно подготовлены, т. е. обезвожены

и дегазированы. Летучие хлориды щелочных металлов конденсировались на электродах, проводах, а также на других частях прибора. При наличии вдоль электродов температурного градиента было возможным возникновение т.-э. д. с., являющейся причиной локального электролиза, в результате которого происходит изменение состава сплава. Авторы [339] наблюдали даже некоторое заострение электрода из исследуемого сплава и отложение на верхней части электрода кристаллов более электроотрицательного металла. Равномерное распределение температуры вдоль электродов достигалось в том случае, если в печь помещался элемент, заключенный в железный или медный цилиндр. Применение более коротких электродов также позволяло уменьшить термоэлектрический эффект. Ввиду трудностей, возникающих при использовании расплавов солей, большое внимание было уделено применению твердых электролитов. Полученные результаты ока-

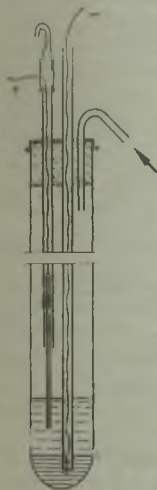


Рис. 93. Простой элемент для измерения э. д. с. [337]

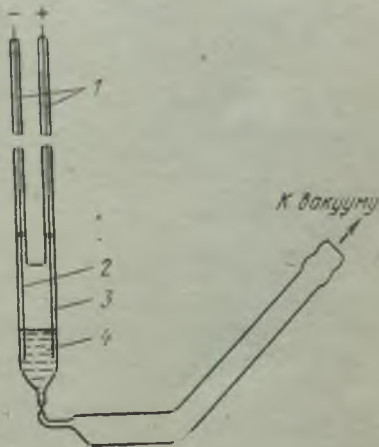
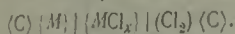


Рис. 94. Элемент для измерения э. д. с. в твердых сплавах:

1 — платиновые провода; 2 — медный электрод; 3 — электрод из исследуемого сплава; 4 — солевой расплав

зались обнадеживающими, можно ожидать последующих успешных исследований в этой области. В ранней работе были исследованы сплавы серебра с золотом. Вахтер [340] применял в качестве электролита твердый хлорид серебра, который известен как чисто катонный проводник. Применение твердых солей, однако, приводит к осложнениям другого рода. Так, например, галогениды и халькогениды меди ведут себя как металлические проводники, а также обнаруживают электролитическую проводимость; таким же образом ведут себя и многие другие соли. К таким веществам закон Фарадея неприменим. Кубашевский и Хачлер [4] использовали твердое стекло в качестве растворителя ионов серебра при изучении системы Ag—Au. Было установлено, что серебро распределяется в стекле в ионной форме [341]. Прибор для таких исследований был сконструирован с учетом низкой проводимости стекла. Этот прибор показан на рис. 95. Тонкий серебряный диск 3 прикреплен к стеклянной тарелке 4 толщиной 0,12 мм и соприкасается с более массивной пластинкой серебра 2, находящейся в керамической чашке 7 диаметром 1,9 см. Сплав золота с серебром также в форме диска 5 прижимается к внешней поверхности стекла при помощи трубки из глинозема 8, в которой находится терморара 9. Платиновые провода 1, 6 припаиваются к сплаву и к нижней пластинке серебра. Сопротивление такого элемента составляет 2,5 кОм при 200 С. При работе принимались меры для исключения проникновения кислорода и устранения небольших посторонних токов. Полученные результаты были вполне воспроизводимыми и надежными.

Для измерения э. д. с., соответствующих образованию галогенидов при высоких температурах, Лоренц и Вельде [342] применяли элемент (рис. 96), который можно представить схемой



Электролитом является хлорид металла. Графитовые электроды для предотвращения от сгорания были впаяны в стекло, один из них погружался в расплавленный металл, а другой — в расплавленную соль. Во избежание диффузии хлора через расплав металла последний из этих электродов помещался в другую,

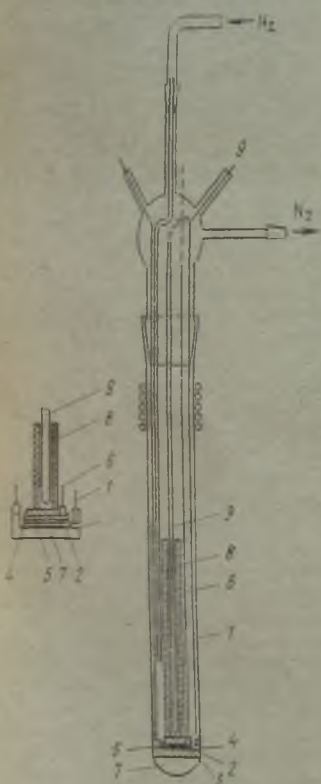


Рис. 95. Элемент для измерения э. д. с. в твердых сплавах со стеклянным электролитом



Рис. 96. Элемент для измерения э. д. с. в расплавленных хлоридах

более широкую стеклянную трубку. Для магниевых катодов применялось специальное устройство. При насыщении анода хлором использовался полярирующий ток 0,2—0,3 А при 120 В с одновременным пропусканием через элемент газообразного хлора. насыщение продолжалось более 8 сут. Когда насыщение заканчивалось, полярирующий ток выключали и измеряли э. д. с. При соблюдении всех необходимых предосторожностей точность полученных термодинамических данных была очень высокой. В тех случаях, когда анодное и катодное пространство были разделены стеклянной диафрагмой, значение полученных величин оказывалось несколько отличным, несмотря на то, что электролит у анода и катода имел одинаковый состав.

Согласно Лоренцу [342] между хлоридами различных металлов не возникает граничного потенциала, и э. д. с. элементов типа



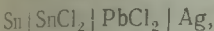
могут быть использованы в расчетах аддитивно. Это, однако, не относится к э. д. с. элементов, содержащих смеси жидких солей, или к элементам, в которых жидкие электролиты разделены стеклянной диафрагмой [343].

В работе [345] сообщалось об измерениях э. д. с. при восстановлении хлоридов оксидов и сульфидов, представляющих интерес для металлургии. Основные трудности, с которыми пришлось встретиться авторам [345], были связаны с гидролизом расплавленных солей под действием атмосферной влаги и диспергированием расплавленных металлов в расплавленном электролите с образованием «стумана». Эти трудности были, очевидно, в значительной мере устранены в опытах с хлоридами в результате пропускания через соль сухого водорода. Для измерения э. д. с. определяли силу тока и напряжение, экстраполируя их значения к нулевому току.

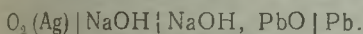
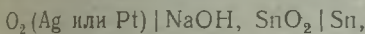
Авторы подтвердили данные Лоренца для элемента



и их результаты, полученные для элемента



свидетельствуют о линейной зависимости э. д. с. от температуры, тогда как данные Лоренца характеризовались значительным разбросом. Были изучены включающие оксиды следующие элементы:



Газовый электрод был устроен по тому же принципу, что и электроды для измерений в водных растворах, однако и сам электрод и сосуд, в котором он помещался, изготовлялись из плавящего оксида алюминия, не содержащего примеси кремния. Кислородный электрод погружался в расплавленную каустическую соду только во втором из указанных элементов, поскольку оксид свинца способен легко окисляться. В этих опытах учитывались т.-э. д. с., возникавшие в местах контакта металлических электродов и металлических проводов, ведущих к измерительным приборам.

В заключение можно сформулировать следующие выводы.

1. Чтобы судить о достижении равновесия в сплавах после изменения температуры, необходимо провести несколько последовательных измерений э. д. с. в течение некоторого периода времени. Зависимость величины э. д. с. от времени после изменения температуры для сплавов золота с медью представлена на рис. 97.

2. Перенос ионов в электролите должен происходить в условиях, исключающих побочные реакции. Ионы не должны менять валентности. В случае применения расплавленных смесей солей переносимые ионы должны быть наименее электроотрицательными в расплаве. Для обеспечения этих условий необходима соответствующая подготовка препаратов, например высушивание и тщательное приготовление расплава.

3. Необходимо создание защитной атмосферы.

4. Рабочая температура должна быть достаточно высокой для достижения большой скорости диффузии во избежание изменений состава поверхностного слоя электрода.

5. Не допустимо возникновение т.-э. д. с.

6. В гальванических элементах, используемых при изучении сплавов, средство аниона электролита к более электроположительному металлу должно быть значительно меньше, чем к другим составным частям сплава. Следовательно, измерения э. д. с. в случае бинарных сплавов, компоненты которых расположены

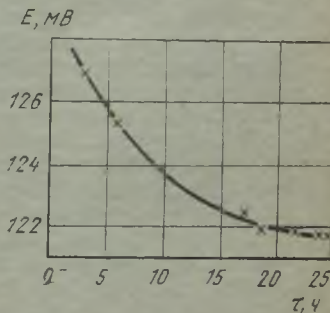


Рис. 97. Изменение э. д. с. сплава меди с золотом, содержащего 49 % Cu

близко в ряду напряжений, приведут, вероятно, к неудовлетворительным результатам. Вайбке и Эффингер [346] испытывали затруднения при измерении э. д. с. систем, включающих сплавы серебра с сурьмой и сурьму, когда в качестве электролита применялся ее хлорид, растворенный в расплавленной смеси хлоридов лития и калия. Они пришли к выводу, что на ожидаемую э. д. с. накладывалась э. д. с. элемента



В этом элементе протекает реакция серебра электрода с  $\text{SbCl}_3$  электролита, что приводит к уменьшению концентрации  $\text{SbCl}_3$  вблизи электрода. Протекание такой реакции весьма вероятно, поскольку теплота образования трех молей  $\text{AgCl}$  (3·30,2 ккал) почти равна теплоте образования 1 моля  $\text{SbCl}_3$  (91,5 ккал).

Вагнер и Вернер [347] определили погрешность, обусловленную реакцией замещения в гальваническом элементе, и провели экспериментальную проверку своих расчетов, измерив э. д. с. в некоторых системах, содержащих сплавы.

Трудно сделать какие-либо общие выводы относительно точности измерения э. д. с., поскольку она будет различной для разных систем. Обычно считают, что точность составляет 0,1—0,3 мВ. В работе [330], например, для некоторых систем, включающих висмут, точность оценена в  $\pm 0,03$  мВ.

## Глава III

### ОЦЕНКА ТЕРМОХИМИЧЕСКИХ ДАННЫХ

Не требуется особого опыта, чтобы усвоить основные термодинамические формулы и применять их для вычисления констант равновесия, пользуясь таблицами теплоемкостей, теплот образования и превращения, а также энтропий. Каждый студент-химик делает такие расчеты, для него не составит большого труда восстановить их в памяти и применить при последующей работе. К сожалению, опубликованные данные являются весьма неполными, и применение их требует предварительной проверки. В тех случаях, когда необходимые данные отсутствуют, необходимо оценить неизвестные величины с достаточной точностью. Надо уметь выбрать подходящий метод расчета в каждом конкретном случае, а при необходимости и разработать новые методы. В настоящей главе рассматриваются некоторые методы расчета, а также приводятся примеры их применения.

#### 1. Теплоемкости

*Одноатомные газы* (пары металлов) обладают постоянной теплоемкостью, равной 5 кал/(моль·К). Эта величина была определена теоретически и экспериментально подтверждена для ряда элементов. Распределение всей энергии в таких газах характеризуется тремя степенями свободы. Из правила равного распределения энергии Клаузиуса следует, что

$$c_v = 3/2R, \quad c_p = c_v + R = 5/2R \quad (111)$$

$$\text{или } c_v \approx 3, \quad c_p \approx 5 \text{ кал/(моль·К).}$$

*Двухатомные газы.* Молекулы двухатомных газов дополнительно обладают двумя степенями свободы, что обусловлено возможностью вращательного движения в двух плоскостях. Вследствие этого получено теоретическое значение  $c_p = 7$  кал/(моль·К), которое обычно хорошо согласуется с опытным при комнатной температуре. При более высоких температурах начинает играть роль колебательное движение вдоль линии, соединяющей центры двух атомов в молекуле. Поскольку колебание включает как потенциальную, так и кинетическую энергии, для соблюдения правила равного распределения энергии каждая коле-

Таблица 10. Молекулярные теплоемкости газов

Газ	Молекулярный вес	$c_p$ , кал/(моль·К), при			
		298 К	700 К	1200 К	1800 К
K	39,1	4,96	4,97	4,98	4,99
Ti	47,9	5,84	5,17	5,13	5,62
Cu	63,5	4,97	4,97	4,97	5,04
Sn	118,7	5,08	7,18	7,86	7,09
H <sub>2</sub>	2,0	6,89	7,09	7,46	7,93
CO	28,0	6,96	7,45	7,96	8,55
HCl	36,5	6,96	7,16	7,68	8,33
AlCl	62,4	8,28	8,86	9,02	9,11
AlCl <sub>3</sub>	64,1	7,76	8,66	8,90	9,00
S <sub>2</sub>	253,8	8,81	9,01	9,09	9,18
I <sub>2</sub>	18,0	8,02	8,98	10,25	11,78
H <sub>2</sub> O	46,0	8,90	11,65	13,00	14,38
CO <sub>2</sub>	64,1	9,54	12,18	13,33	13,82
SO <sub>2</sub>	70,0	10,92	12,98	13,56	13,75
Al <sub>2</sub> O	17,0	8,48	11,23	14,28	17,90
NH <sub>3</sub>	80,1	12,11	16,82	18,63	19,30
SO <sub>3</sub>	98,9	13,73	17,45	18,85	19,42
COCl <sub>2</sub>	143,9	14,35	18,18	19,23	19,58
MoO <sub>3</sub>	169,9	21,57	24,83	25,48	25,68
SiCl <sub>4</sub>	189,7	22,84	25,18	25,58	25,74
TiCl <sub>4</sub>	325,7	23,62	25,37	25,68	25,81
WCl <sub>4</sub>	108,0	23,01	31,89	34,41	35,18
N <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	396,6	34,40	37,08	37,52	37,65
WCl <sub>6</sub>	266,7	37,73	42,38	43,25	43,51

бательная степень свободы должна входить в расчеты дважды. В связи с этим максимальная величина  $c_p$  для двухатомного газа равна 9 кал/(моль·К). В табл. 10 показано, что это максимальное значение обычно достигается при высоких температурах, хотя, например, для хлора и брома  $c_p$  больше 7 кал/(моль·К) даже при комнатной температуре.

Экспериментальные данные свидетельствуют о том, что поступательное и вращательное движение полностью проявляется при комнатной температуре.

Возбуждение вращательного движения связано с моментом инерции молекулы. Этот момент достаточно высок даже у самой легкой молекулы — водорода, так что почти все многоатомные молекулы свободно вращаются при 300 К. Но лишь небольшая часть молекул газа совершает колебательные движения при комнатной температуре, однако число их быстро увеличивается с повышением температуры. Степень возбуждения колебаний зависит от масс атомов и жесткости межатомных связей. Упрощенной моделью молекулы могут служить два массивных шара, соединенных спиральной пружиной по линии связи атомов. Даже если сведения о межатомных связях в молекуле недостаточны, о теплоемкости можно судить по массам компонентов. Так, можно ожидать, что хлор и газообразная сера более тяжелые, чем кислород и азот, имеют и большую теплоемкость. Эта общая тенденция подтверждается данными табл. 10. Теплоемкость при комнатной температуре для двухатомных газов, у которых оба атома близки по массе, непрерывно возрастает от 7 до 9 кал/(моль·К) с повышением атомного веса. Эта закономерность нарушается у соединений водорода, в которых один из атомов значительно легче другого, вследствие чего поведение такого соединения аналогично поведению более низкомолекулярных веществ. Для более легких молекул ( $M \leq 40$ ) формула

$$c_p = 6,7 + 10^{-3}T$$

хорошо описывает значения теплоемкости в интервале 300—2300 К. Для веществ с  $M > 100$   $c_p = 9,0$  в указанном температурном интервале.

**Многочленные газы.** Значительно сложнее оценить теплоемкости газообразных молекул, состоящих более чем из двух атомов. Их обычно рассчитывают совместно со значениями энтропии по величинам молекулярных констант либо с учетом конфигурации молекул оценивают основные колебательные частоты, длины и углы связей и электронные уровни. В работе [348] рассмотрен способ определения теплоемкостей и энтропий из молекулярных констант, а также проведены расчеты для большого числа газообразных молекул при разных температурах (можно также рекомендовать «Термохимические таблицы» JANAF).

**Твердые вещества.** Гораздо чаще приходится оценивать теплоемкости твердых веществ, в этом случае используют правило Дюлонга и Пти, согласно которому атомные теплоемкости элементов близки к  $6,2$  кал/(моль·К) при комнатной температуре. Эту величину можно определить по распределению энергии. Поскольку атомы твердого вещества фиксированы в кристаллической решетке, они неспособны к вращательному или поступательному движению и обладают только тремя колебательными степенями свободы (каждая из которых должна входить в расчеты дважды). Отсюда  $c_v = (6/2)R \approx 6$  кал/(моль·К) в случае, когда решетка позволяет полностью проявиться этим колебаниям.

Зависимость между  $c_p$  и  $c_v$  твердых веществ более сложна, чем для газов: ею учитывается термическое сжатие или расширение твердого тела. Точные значения этих величин, как правило, неизвестны, однако это не имеет существенного значения, поскольку разность между  $c_p$  и  $c_v$  для твердых веществ составляют лишь  $0,2$ — $0,5$  кал/(моль·К) при комнатной температуре, следовательно,  $c_p = 6,2 \pm 6,5$  кал/(моль·К).

Келлог [349] предложил усовершенствованный метод определения теплоемкости твердых, преимущественно ионных, соединений при 298 К. Согласно этому методу, аналогичному методу Латимера для определения стандартных энтропий, учитываются вклады катионных и анионных групп соединения  $\Xi_K$  и  $\Xi_A$ . Эмпирически по экспериментальным данным Келлог определил среднее значение  $\Xi_K$ , не зависящее от валентности металлов, и  $\Xi_A$ , зависящее от нее. Значения теплоемкостей при 298 К были получены суммированием вкладов:

$$c_p(298) = \Sigma \Xi.$$

$$\text{Для } Al_2(SO_4)_3, \text{ например, } c_p(298) = 2\Xi_{Al^{3+}} + 3\Xi_{SO_4^{2-}}.$$

По данным работы [350], таблицы Келлога были уточнены на ЭВМ с использованием экспериментальных значений  $c_p(298)$  для 90 соединений. Установлено, что в пределах разброса индивидуальных значений  $\Xi_A$  определяется одним числом для каждого аниона независимо от валентности. Это противоречит представлениям Келлога, однако упрощает расчет. Полученные данные приведены ниже и в табл. 11.

Анионные составляющие теплоемкости при 298 К

Анион . . . . .	H	F	Cl	Br	I	O	S	Se	Te	OH
$\Xi_A$ , кал/К . . . . .	2,1	5,45	5,9	6,2	6,3	4,4	5,85	6,4	6,5	7,4
Анион . . . . .	SO <sub>3</sub>	NO <sub>3</sub>	P	CO <sub>3</sub>	Si	CrO <sub>3</sub>	MoO <sub>4</sub>	WO <sub>4</sub>	UO <sub>4</sub>	
$\Xi_A$ , кал/К . . . . .	18,3	15,4	5,6	14,0	5,9	21,7	21,6	23,3	25,6	

В качестве примера вычислим теплоемкость моля сульфата алюминия при комнатной температуре:

$$c_p(298) = 2\Xi_{Al^{3+}} + 3\Xi_{SO_4^{2-}} = 9,4 + 54,9 = 64,3 \text{ кал/(моль·К)},$$

что согласуется с измеренной величиной  $62,0$  кал/(моль·К).

Теплоемкость твердых веществ возрастает с температурой и при  $T_{пл}$  ее величина примерно одинакова в расчете на ион или на атом для всех соединений. Келли [351] принимал эту величину равной  $7$  кал/(моль·К). В работе [350] на основании более поздних экспериментальных данных получено среднее значение  $7,25 \pm 0,5$  кал/(моль·К). При оценке этого значения не были учтены данные для соединений, в которых при  $T < T_{пл}$  наблюдается переход из одной твер-



Таблица 11. Катионные составляющие теплоемкости при 298 К

Металл	$\bar{\epsilon}_k'$ кал/К	Металл	$\bar{\epsilon}_k'$ кал/К	Металл	$\bar{\epsilon}_k'$ кал/К	Металл	$\bar{\epsilon}_k'$ кал/К	Металл	$\bar{\epsilon}_k'$ кал/К
Ag	6,15	Cr	5,5	In	5,8	Ni	6,6	Sr	6,1
Al	4,7	Cs	6,3	Ir	5,7	P	3,4	Ta	5,5
As	6,0	Cu	6,0	K	6,2	Pb	6,4	Th	6,1
Ba	6,3	Fe	6,2	La	6,1	Pr	5,8	Ti	5,2
Be	2,3	Ga	5,0	Li	4,7	Rb	6,3	Tl	6,6
Bi	6,4	Gd	5,6	Mg	4,70	Sb	5,7	U	6,4
Br	5,9	Ge	4,8	Mn	5,6	Se	5,1	V	5,3
Ca	5,5	Hf	6,1	Na	6,2	Si	—	Y	6,0
Cl	5,6	Hg	6,0	Nb	5,5	Sm	6,0	Zn	5,2
Co	6,7	Ho	5,5	Nd	5,8	Sn	5,6	Zr	5,7

дей фазы в другую, а также для соединений с низкой ( $\leq 150^\circ\text{C}$ ) температурой плавления. С учетом указанных значений величин можно определить константы в выражении для теплоемкости

$$c_p = a + 10^{-3}bT + 10^5cT^{-2}. \quad (112)$$

Келли [351] получено несколько широко используемых уравнений, связывающих  $c_p$  и  $T$ . Введение слагаемого, содержащего  $T^{-2}$ , однако, было связано с заметным искривлением зависимости при низких температурах, превышающих 298 К. Значения коэффициента  $c$  в уравнении (112), полученные различными авторами, а также в работе [350], существенно различаются вследствие неточности дифференцирования. Среднее значение  $c/n = -1,0$  кал/К получено по данным для 200 неорганических соединений.

Можно вывести следующие выражения для констант уравнения (112):

$$a = [T_{\text{пл}} 10^{-3} (\Sigma \bar{\epsilon} + 1,125n) - 0,298 \cdot 10^5 n T_{\text{пл}}^{-2} - 2,16n] (10^{-3} T_{\text{пл}} - 0,298); \quad (113a)$$

$$b = (6,125n + 10^5 n T_{\text{пл}}^{-2} - \Sigma \bar{\epsilon}) (10^{-3} T_{\text{пл}} - 0,298), \quad (113б)$$

$$c = -n, \quad (113в)$$

где  $T_{\text{пл}}$  — абсолютная температура плавления;  $n$  — число атомов в молекуле.

Если величина  $c_p$  при  $25^\circ\text{C}$  известна, то вместо оценочного значения  $\Sigma \bar{\epsilon}$  следует использовать экспериментальную величину. Если известны теплоемкости соединений, сходных по массе и химической природе с исследуемым соединением, то их следует использовать для уточнения полученных уравнений.

Если же о теплоемкости соединения совсем ничего не известно, то для реакций в конденсированной фазе можно принять  $\Delta c_p = 0$ , что не приведет к очень грубым ошибкам в большинстве вычислений. Постулат аддитивности теплоемкостей элементов или реагентов при оценке теплоемкостей соединения или продуктов реакции известен как правило Нейманна и Коппа. Установлено, что это правило справедливо для большого числа реакций, вследствие чего оно находит широкое применение.

В результате calorиметрического исследования теплоемкостей огнеупорных боридов при 400—1200 К было установлено [353], что энтальпия их приблизительно эквивалентна суммам элементарных энтальпий, или, что более точно, для соединения  $M_x B_y$ :

$$0,85 \leq [x(H_T - H_{298})_M + y(H_T - H_{298})_B] / (H_T - H_{298})_{M_x B_y} \leq 1,05, \quad (114)$$

причем наиболее обычными являются величины около 0,9. Такое же соотношение может быть применено к  $(x c_{pM} + y c_{pB}) / c_{pM_x B_y}$  для того, чтобы получить разумные достоверные оценочные данные при температурах до 1200 К.

Правило Нейманна—Коппа особенно хорошо соблюдается для сплавов, как это можно видеть из диаграмм [352] и приведенных ниже данных об отклонении удельных теплоемкостей интерметаллических соединений от величин, рассчитанных по принципу аддитивности:

Соединение . . .	Cu <sub>2</sub> Mg	CuAl <sub>2</sub>	Cu <sub>3</sub> Al	Ag <sub>3</sub> Al	Cu <sub>3</sub> Sb	MgZn <sub>2</sub>	Ni <sub>2</sub> Mg	Co <sub>2</sub> Sn
$\Delta c_p$ , %, при:								
18—100 °C	-1,5	-0,2	-1,3	0	4,8	-1,5	-5,0	0,8
18—300 °C	-1,2	-0,5	-1,0	1,7	4,4	-1,7	-6,0	—
18—500 °C	1,1	-0,6	-0,4	1,1	—	—	-8,0	—

Это правило можно также применить для соединений с координационной решеткой. Другими словами, для реакций с участием таких соединений уравнение Гиббса—Гельмгольца может быть записано в упрощенной форме

$$\Delta G_T = \Delta H_{298} - T \Delta S_{298} \quad (116)$$

для любой температуры  $T$ . В точках перехода, разумеется, необходимо учитывать теплоты перехода, плавления или испарения. Их влияние будет значительно большим, чем изменения теплоемкости.

Правило Нейманна—Коппа не следует применять для точной оценки реакций, в которых участвуют газы.

**Жидкости.** Теплоемкости расплавленных неорганических веществ незначительно отличаются от теплоемкостей этих веществ в твердом состоянии, что свидетельствует о тесной связи между твердым и жидким состояниями. И хотя мы не можем предложить простой модели, адекватно описывающей жидкое состояние, можно предположить существование потенциальной энергии, обусловленной межмолекулярной связью в твердом состоянии. Теплоемкости органических жидкостей составляют 7—8 кал/(моль·К), причем это значение зависит от молекулярной массы. При отсутствии экспериментальных данных можно принять величину теплоемкости 7,5 кал/(моль·К); кроме того, требуемое значение может быть получено суммированием атомных теплоемкостей элементов, составляющих жидкое вещество.

О температурной зависимости  $c_p$  неорганических соединений в жидком состоянии имеется мало информации. Наблюдалась тенденция уменьшения теплоемкостей жидких металлов с повышением температуры [354]; эти данные были подтверждены измерениями, проведенными в лаборатории Халтгрена. Константу  $c_p$  широко используют при оценке жидких веществ, однако мы полагаем, что при экстраполяции расчетных результатов к очень высоким температурам допускаются существенные ошибки.

**Некоторые средние значения.** Ниже приведены оценочные средние значения изменения  $c_p$  для некоторых типов реакций с участием газов (A и B — химические элементы, x и y — стехиометрические коэффициенты):

Реакция . . . . .	$\langle A \rangle = \langle A \rangle$	$\langle A \rangle = \langle A \rangle$	$\langle A_x B_y \rangle = \langle A_x B_y \rangle$
$c_p$ , кал/(моль·К)	-1,8	-2,3	-2,3 (x + y)
Реакция . . . . .	$\langle A_x B_y \rangle = \langle A_x B_y \rangle$	$\langle A \rangle + x \langle B_2 \rangle = \langle AB_{2x} \rangle$	
$c_p$ , кал/(моль·К)	-2,7 (x + y)	3,0x	
Реакция . . . . .	$\langle A \rangle + x \langle B_2 \rangle = \langle AB_{2x} \rangle$	$\langle A \rangle + \langle B_2 \rangle = \langle AB_2 \rangle$	
$c_p$ , кал/(моль·К)	3,4x	-2,2	

При отсутствии другой информации можно применять эти данные в широком интервале температур. Однако следует указать, что эти значения являются очень приближенными. Можно использовать ЭВМ для некоторого их уточнения применительно к конкретной химической реакции.

## 2. Теплоты и энтропии превращения, плавления и испарения

Как уже было отмечено, наличие данных о различных теплотах превращений является более важным, чем сведения об изменении теплоемкости, поскольку первые гораздо больше сказываются на величине свободной энергии вещества.

Можно с удовлетворением отметить, что существующие методы оценки теплот перехода с использованием представлений о молекулярной структуре вещества являются весьма надежными.

**Испарение.** Теплоту испарения вещества можно определить, пользуясь тем Пикте—Трутона. Согласно этому правилу энтропия испарения  $\Delta S_{исп}$  теплота испарения  $L_{исп}$ , деленная на абсолютную температуру испарения, приблизительно одинакова и равна 22 кал/(моль·К) для всех веществ. Однако из приведенных ниже данных следует, что константа Трутона не только возрастает с повышением температуры кипения вещества:

Вещество	SiCl <sub>4</sub>	PCl <sub>3</sub>	Hg	Zn	FeCl <sub>2</sub>	Mg
$L_{исп}$ , кал/моль	6840	7300	14 150	27 270	30 000	30 450
$T_{исп}$ , К	330	348	630	1 180	1 285	1 363
$\Delta S_{исп}$ , кал/(моль·К)	20,7	20,9	22,47	23,36	23,35	22,34
Вещество	PbF <sub>2</sub>	KOH	MgCl <sub>2</sub>	Tl	ZnF <sub>2</sub>	AgCl
$L_{исп}$ , кал/моль	38 300	32 000	37 340	39 220	44 200	42 500
$T_{исп}$ , К	1 565	1 600	1 691	1 746	1 778	1 838
$\Delta S_{исп}$ , кал/(моль·К)	24,47	20,0	22,08	22,46	24,86	23,13
Вещество	Ag	MgF <sub>2</sub>	CaF <sub>2</sub>	Sn	Fe	
$L_{исп}$ , кал/моль	59 890	65 300	73 840	70 700	83 550	
$T_{исп}$ , К	2 436	2 605	2 805	2 876	3 135	
$\Delta S_{исп}$ , кал/(моль·К)	24,59	25,07	26,32	24,58	26,65	

На нее также влияет ассоциация или диссоциация вещества в газообразном состоянии. Недавно были получены данные масс-спектрометрических измерений. Они показывают, что в действительности частицы каждого соединения более или менее диссоциированы и (или) ассоциированы в газовой фазе. Так, например, пары над расплавленным дифторидом свинца в основном состоят из PbF<sub>2</sub>, но содержат также и некоторые количества PbF, PbF<sub>4</sub> и Pb.

Энтропия является мерой упорядоченности состояния. Следовательно, энтропия испарения характеризует различие между состоянием упорядоченности жидкости и ее пара. Газы при атмосферном давлении почти идеальны, поэтому их «состояние упорядоченности» можно считать постоянным. Можно также предположить, что «состояние упорядоченности» любой жидкости приблизительно одинаково, откуда следует, что энтропия испарения — величина приблизительно постоянная.

**Плавление.** Энтропия плавления не является постоянной величиной в отличие от энтропии испарения. Изменение состояния упорядоченности при плавлении не столь велико, как при испарении, однако различие в степени упорядоченности самих твердых веществ, связанное с различием возможных сил связи в них, обуславливает значительное изменение энтропии плавления.

Кромптон и Ричардс впервые обратили внимание на то, что энтропия плавления металлов почти постоянна. Тамман [355] определил среднее значение энтропии в 2,2 кал/(моль·К). Однако эта величина относится только к металлам с гранцентрированной и гексагональной решетками, кроме того, она несколько возрастает с повышением температуры. Имеющиеся данные могут быть приблизительно описаны уравнением

$$\Delta S_m = 1,77 + 0,37 \cdot 10^{-3} T_m \quad (116)$$

Для металлов с о. ц. к. решеткой значения в среднем несколько ниже, например

$$\Delta S_m = 1,62 + 0,17 \cdot 10^{-3} T_m \quad (117)$$

Величины  $\Delta S_m$  для редкоземельных металлов, за исключением европия, имеют еще более низкие значения.

Если в решетке имеются ковалентные связи (как, например, в решетках галлия, кремния, германия, олова, сурьмы, висмута, селена, теллура), энтропии плавления значительно превышают величину 2,2. Однако поскольку теплоты плавления металлов, с  $T_{пл} < 2000$  К, хорошо известны, то с практической точки зрения не имеет смысла детально анализировать это явление.

Таблица 12. Энтропии плавления упорядоченных и неупорядоченных сплавов

Сплав	$\Delta S_{пл}$ , кал/(К·г·ат)	$\Delta$	$\sigma$
<i>Упорядоченное состояние</i>			
1/2 CdSb	5,25/3,98	1,27	1,38
1/3 MgZn <sub>2</sub>	3,70/2,34	1,36	1,23
1/3 NaHg <sub>2</sub>	3,29/2,22	1,07	1,23
1/3 CuAl <sub>2</sub>	3,48/2,33	1,15	1,23
1/2 AuSn	4,43/2,85	1,58	1,38
1/2 AuZn	2,85/2,29	0,56	1,38
<i>Частично упорядоченное состояние</i>			
1/7 Na <sub>2</sub> Pb <sub>5</sub>	2,86/2,13	0,73	(1,19)
1/13 Cu <sub>5</sub> Cd <sub>3</sub>	2,84/2,43	0,31	(1,33)
1/3 Bi <sub>2</sub> Tl	3,82/3,82	0,00	(1,23)
<i>Неупорядоченное состояние</i>			
1/8 Tl <sub>5</sub> Pb <sub>3</sub>	2,07/1,93	0,14	0
1/5 Bi <sub>3</sub> Tl <sub>2</sub>	3,55/3,62	-0,07	0
1/7 Hg <sub>5</sub> Tl <sub>2</sub>	1,7/2,19	-0,49	0
εAu—Zn	2,33/2,30	0,03	0
εAg—Cd	2,34/2,37	-0,03	0

Примечание. В числителе приведены экспериментальные, в знаменателе — расчетные значения  $\Delta S_{пл}$ .

Энтропии плавления сплавов обсуждаются в ряде опубликованных работ [356]. Для полностью неупорядоченных сплавов энтропии плавления аддитивны, их можно вычислить по энтропиям плавления металлов, входящих в состав сплава. Из табл. 12 видно, что это правило соблюдается вполне удовлетворительно. Если сплав или соединение полностью упорядочены, то к энтропии плавления, вычисленной аддитивно, необходимо прибавить зависящую от степени упорядоченности и состава сплава величину  $\sigma$ , для бинарного сплава

$$\sigma = -R(N_1 \ln N_1 + N_2 \ln N_2), \quad (118)$$

где  $N_1$  и  $N_2$  представляют атомные доли двух компонентов. Совпадение рассчитанных таким способом и экспериментальных данных (см. табл. 12) можно считать удовлетворительным. В частично упорядоченных сплавах величина, которую нужно прибавить к вычисленной по правилу аддитивности, находится в пределах от 0 до  $\sigma$  и может быть оценена лишь приближенно.

Рассмотренный выше метод оценки энтропий плавления сплавов применим при знании энтропий плавления составляющих элементов. Если такие данные отсутствуют, то для моля (грамм-атома) упорядоченных и неупорядоченных бинарных сплавов можно принять в качестве приближенных значений  $\Delta S_{пл} = 3,5$  и 2,2 кал/К соответственно [357].

Значительно труднее предсказать значения энтропий и теплот плавления неорганических соединений (табл. 13). Энтропии плавления, т. е. различия в энтропии твердого тела и жидкости, обуславливаются различиями атомных структур и механизмов связи. С учетом кристаллографической структуры твердого вещества можно сделать предположения о механизме связи в соединении, однако хлориды серебра и натрия или хлорид кальция и фторид магния, имеющие одинаковую структуру, существенно различаются по энтропиям плавления. Трудно понять тот факт, что для веществ с молекулярной структурой эти значе-

Таблица 13. Энтропии плавления неорганических соединений

Соединение	Т, К	$\Delta S_{пл}$ , кал/(К·моль)	Структура	Соединение	Т, К	$\Delta S_{пл}$ , кал/(К·моль)	Структура
MgF	1269	6,24	Хлорида натрия	FeCl <sub>2</sub>	950	10,8	—
	1074	6,26		CaCl <sub>2</sub>	1045	6,51	
MgCl	1131	5,76	Вюрцита	MgF <sub>2</sub>	1536	9,06	Рутила
	1044	6,02		TiO <sub>2</sub>	2143	7,44	
MgO	3098	5,98	Хлорида железа	FeCl <sub>3</sub>	581	15,59	Хлорида железа
	728	4,26		ScCl <sub>3</sub>	1240	13,0	
Mg <sub>2</sub> O	2850	6,76	Хлорида иттрия	HoBr <sub>3</sub>	1192	10,0	Хлорида иттрия
	1468	5,26		CeCl <sub>3</sub>	1090	11,7	
Mg <sub>3</sub> O	702	5,41	Хлорида цезия	PtBr <sub>3</sub>	966	11,7	Хлорида алюминия
	733	5,35		YCl <sub>3</sub>	994	7,6	
Pb	987	10,44	Хлорида кадмия	HoCl <sub>3</sub>	993	7,3	—
	923	9,75		MnO <sub>3</sub>	1074	10,80	

ния же, чем для веществ с координационными решетками. У первых из них при плавлении «разрываются» только интермолекулярные, но не интрамолекулярные связи.

Теплоты плавления относительно малы. Даже приблизительные, оценочные, данные можно использовать при расчете равновесий, в которых участвуют жидкие частицы. Для таких целей энтропии и теплоты плавления можно определять сравнением с аналогичными соединениями, приведенными, например, в табл. 13 в ниже:

Соединение . . . . .	WO <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	PbCl <sub>2</sub>	PbCl <sub>2</sub>	TeCl <sub>4</sub>	SnCl <sub>4</sub>	UF <sub>4</sub>
Т, К . . . . .	1745	2327	943	680	772	497	239	337
$\Delta S_{пл}$ , кал/(К·моль)	10,04	12,15	16,54	5,69	7,13	9,05	9,20	13,62

### 3. Энтропия и изменения энтропии

**Твердые вещества.** Стандартные энтропии всех элементов, представляющих интерес для металлургии, известны более или менее точно, поэтому нет необходимости обсуждать методы их оценки. Напротив, для сплавов и интерметаллических соединений данные об энтропиях весьма немногочисленны. Энтропии упорядоченных сплавов можно достаточно точно вычислить суммированием энтропий их твердых компонентов. Для бинарных неупорядоченных сплавов проводится такое же вычисление, но к полученному значению добавляют величину  $\sigma$ , зависящую от степени упорядоченности. Поскольку  $\sigma_{max} \leq 1,4$  кал/(моль·К) при  $N_1 = N_2 = 0,5$ , то ею можно пренебречь, если степень неупорядоченности неизвестна.

В ряде конкретных случаев этот метод оценки может быть улучшен. Джонсон [358], например, рассмотрел термохимические данные для сплавов плутония, тория и урана с другими металлами и предложил эмпирическое соотношение для вычисления энтропий образования этих соединений. Такая процедура, конечно, может быть применена и для других металлов при наличии достаточного количества данных об энтропиях интерметаллических соединений.

Для оценки стандартных энтропий преимущественно ионных соединений Латимер [359] предложил метод, согласно которому энтропия рассчитывается как аддитивная величина по значениям, эмпирически найденным для катионной

Т а б л и ц а 14. Вклады катионов в энтропию твердых ионных соединений при 298 К

Элемент	$\Delta S_{\text{ТВ}}$ , кал/К	Элемент	$\Delta S_{\text{ТВ}}$ , кал/К	Элемент	$\Delta S_{\text{ТВ}}$ , кал/К	Элемент	$\Delta S_{\text{ТВ}}$ , кал/К
Ag	12,8	Eu	14,1	Nb	12,2	Sn	14,1
Al	8,0	Fe	10,4	Nd	13,9	Sp	13,1
As	11,45	Ga	11,2	Ni	10,5	Sr	12,0
Au	15,3	Gd	14,3	Os	15,1	Ta	14,9
B	4,9	Ge	11,3	Pb	15,5	Tb	14,3
Ba	13,7	Hf	14,8	Pd	12,7	Te	(13,4)
Be	4,3	Hg	15,4	Pr	13,8	Th	15,9
Bi	15,6	Ho	14,5	Pt	15,2	Ti	9,8
C	5,2	In	13,0	Ra	15,8	Tl	15,4
Ca	9,3	Ir	15,2	Rb	11,9	U	16,0
Cd	12,9	K	9,2	Re	15,0	V	10,1
Ce	13,8	La	13,8	Rh	12,5	W	15,0
Co	10,6	Li	3,5	Ru	12,5	Y	12,0
Cr	10,2	Lu	14,8	S	(8,5)	Yb	14,7
Cs	13,6	Mg	7,6	Sb	13,2	Zn	10,9
Cu	10,8	Mn	10,3	Sc	9,7	Zr	12,1
Dy	14,4	Mo	12,3	Se	(11,6)		
Ef	14,5	Na	7,5	Si	8,1		

и анионной составляющих вещества. Помимо влияния массы иона, он учитывал также влияние размера и заряда иона. Уточненные значения стандартных энтропий для катионов и анионов приведены в табл. 14 и 15. Чтобы по этим таблицам определить значение стандартной энтропии твердого вещества, соответствующее значению для его катиона из табл. 14 умножают на число катионов в молекуле и прибавляют к величине, соответствующей аниону. Последняя получается умножением значения, приведенного в табл. 15 в соответствии с зарядом катиона, на число анионов в формуле соединения. Так, стандартная энтропия  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$   $S_{298} = 2 \cdot 8,0 + 3 \cdot 13,7 = 57,1$  кал/(моль·К). Известное значение для этого соединения  $S_{298} = 57,2$  кал/(моль·К).

Чем менее проявляется ионная природа соединений, тем больше отклонения в значениях энтропий, определенных по методу Латимера.

Например, ковалентные сульфиды переходных металлов имеют более низкие величины энтропии, чем полученные в результате оценки.

Т а б л и ц а 15. Вклады анионов в энтропию твердых ионных соединений при 298 К

Анион	$\Delta S_{\text{ТВ}}$ , кал/К, при заряде катиона				Анион	$\Delta S_{\text{ТВ}}$ , кал/К, при заряде катиона			
	1	2	3	4		1	2	3	4
F <sup>-</sup>	5,3	4,4	4,0	4,6	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	22	17,2	13,7	10
Cl <sup>-</sup>	9,7	8,1	6,9	8,1	Se <sup>2-</sup>	10,1	7,1	8,0	7,8
Br <sup>-</sup>	13,0	10,9	9,9	10,7	Te <sup>2-</sup>	10,9	10,2	10,3	8,8
I <sup>-</sup>	14,6	13,6	12,5	13,0	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	15,2	11,4	8,0	
OH <sup>-</sup>	5,0	4,5	3,0		SiO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	14,5	10,5	7,0	
O <sup>2-</sup>	1,3	0,5	0,5	1,0	PO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	24	17,0	12	
S <sup>2-</sup>	8,0	5,0	5,15	3,65					

В двойных окисных соединениях существенный вклад может вносить замещение катионов, как это имеет место в шпинелях  $MX_2O_4$  или  $MO \cdot X_2O_3$ . В этой структуре одна треть катионов занимает тетраэдрические, а две трети — октаэдрические позиции в окисной кристаллической решетке с плотнейшей упаковкой. Если все тетраэдрические позиции заняты только ионами  $M^{2+}$ , а октаэдрические — только ионами  $X^{3+}$ , то структура нормальной шпинели не имеет никакого вклада за счет катионов. Однако если некоторые из тетраэдрических позиций заняты ионами  $X^{3+}$ , а некоторые из октаэдрических позиций — ионами  $M^{2+}$ , такой вклад имеется. Для шпинелей  $(M_x X_{1-x}) [M_{1-x} X_{1+x}]_2 O_4$  величину  $x$  можно рассчитать из константы равновесия реакции обмена  $(M) + [X] = [M] + (X)$ . Круглыми скобками обозначены тетраэдрические, а квадратными — октаэдрические позиции. Энергия обмена ионами  $M$  и  $X$  между тетраэдрическими и октаэдрическими позициями:

$$\Delta H_{\text{обмен}} = -RT \ln [(1-x)^2/x(1+x)]. \quad (119)$$

Для нормальных шпинелей  $x = 0$ , а для обратных  $x = 1$ . Помимо влияния энергии Маделунга, обуславливающей занятие катионами с большей валентностью более высоких октаэдрических позиций, для катионов переходных металлов имеет значение вклад, вносимый  $d$ -электронами. По этой причине шпинели с  $Co_3O_4$  и  $Mn_3O_4$  имеют нормальную структуру, а шпинель  $Fe_3O_4$  — обратную [285]. Вклад в энтропию, обусловленный замещением катионов, определяется выражением

$$S = -R\{x \ln x + (1-x) \ln (1-x) + (1-x) \ln [(1-x)/2] + (1+x) \ln [(1+x)/2]\}. \quad (120)$$

В таких соединениях, как  $Zn_2TiO_4$  или  $2ZnO \cdot TiO_2$ , где ион  $Ti^{4+}$  вследствие своего высокого заряда занимает половину всех октаэдрических позиций,  $x = 0,5$ . Энтропия замещения может быть меньшей, чем величина, рассчитанная по формуле (120), в результате занятия ионами  $Zn^{2+}$  и  $Ti^{4+}$  октаэдрических позиций. Это различие нелегко предсказать без детального знания структуры оксида и ее изменений в результате отклонения от идеальной структуры шпинели. В таких случаях всегда существуют определенный вклад в энтропию от замещения катионов и, следовательно, «остаточная» энтропия соединения, которую нельзя рассчитать из обычных термических данных.

В табл. 15 включены значения энтропии для иона  $SiO_3^{2-}$ . Стандартная энтропия силикатов также примерно равна сумме энтропий составляющих оксидов [360]. То же самое справедливо и для других двойных оксидов, таких как нормальные шпинели [361]. Говоря более строго, возможны значительные отрицательные отклонения в тех случаях, когда теплоты образования из составляющих оксидов имеют значительные отрицательные величины.

Энтропии образования карбидов невелики. Возможно, что промежуточные карбиды образуются из соответствующих элементов с уменьшением энтропии, в то время как образование более сложных карбидов связано с ее увеличением [362]. Для энтропии образования карбидов переходных металлов в работе [363] получено следующее эмпирическое соотношение:

$$\Delta S_{298} = -6,0 + 6,0 (\theta_M/\theta_C), \quad (121)$$

где  $\theta_M$  и  $\theta_C$  — температуры плавления, °C, металла и карбида соответственно.

В работе [364] обсуждается оценка стандартных энтропий халькогенидов переходных элементов.

**Газы.** Для молекулярных теплоемкостей газов характерны некоторые закономерности, связанные с принципом равного распределения энергии Клаузиуса. Температура, при которой в молекуле проявляются те или иные степени свободы, зависит от масс атомов и расстояний между ними, а также от жесткости межатомных связей. Интеграл, выраженный площадью под кривой зависимости  $c_p = f(T)$  в интервале  $0 \leq T \leq 298$  К представляет собой одно из слабых стандартной энтропии газов. Другими слагаемыми являются энтропии плавления и испарения; для этих величин также имеются некоторые закономерности. Энергия, которую необходимо затратить на разрушение твердой кристал-

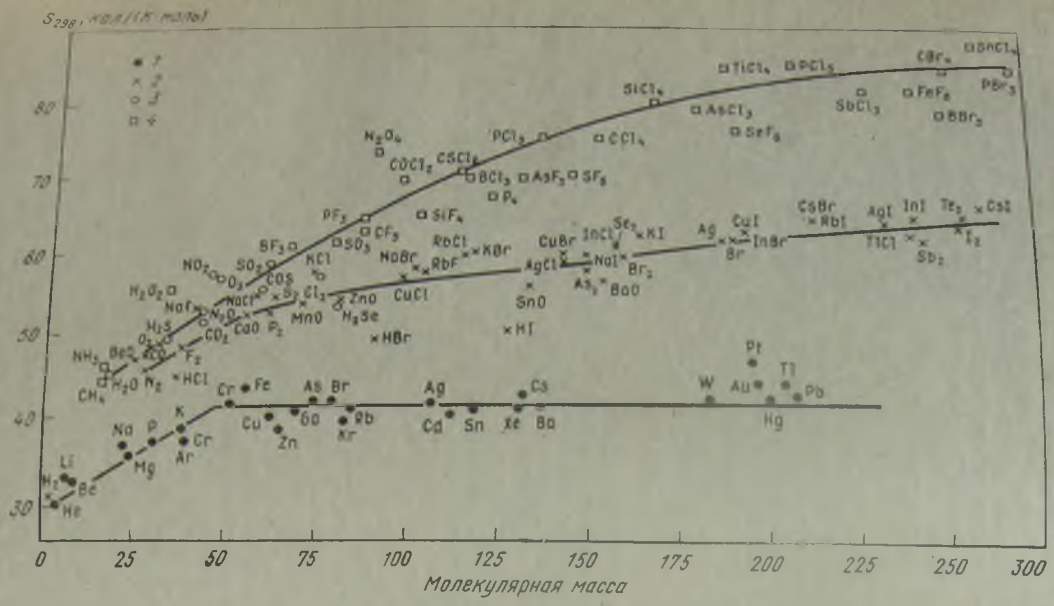


Рис. 98. Стандартные энтропии одно- (1), двух- (2), трех- (3) и многоатомных (4) элементов при 298 К



ческой решетки при образовании жидкости и на испарение этой жидкости, в большой мере зависит от размера атомов и типа связи. Так, можно обнаружить определенную зависимость между изменением стандартных энтропий газов и их молекулярной массой (рис. 98).

Наиболее правильной является оценка стандартных энтропий газообразных частиц с использованием молекулярных параметров. Авторы иногда применяют сокращенный и более быстрый способ оценки стандартных энтропий газов только по молекулярной массе. Эмпирически было получено следующее соотношение между  $S_{298}$  и логарифмом молекулярной массы  $m$  для соединений с разным числом  $n$  атомов в молекуле ( $\Delta$  — отклонения от среднего экспериментального значения):

$S_{298}$ , кал/(моль·К) . . . . .	1	2	3
$S_{298}$ , кал/(моль·К) . . . . .	$26,5 + 79 \lg m$	$24,2 + 16,3 \lg m$	$9 + 26,7 \lg m$
	$\pm 1,6$	$\pm 1,4$	$\pm 1,8$
$S_{298}$ , кал/(моль·К) . . . . .	4	5	
$S_{298}$ , кал/(моль·К) . . . . .	$-1,8 + 35,0 \lg m$	$-31,5 + 49,5 \lg m$	
	$\pm 1,6$	$\pm 2,7$	

Если в молекуле больше пяти атомов, то можно пользоваться выражением для  $S_{298}$  при  $n = 5$ . Однако если достаточно экспериментальных значений, то можно получить и дополнительные эмпирические уравнения.

#### 4. Теплоты образования

Изменение величины энтропии в ходе реакции указывает на существование зависимости равновесия от температуры. Однако одного значения энтропии недостаточно для оценки констант равновесий или свободных энергий, если неизвестны теплоты образования или тепловые эффекты реакций (т. е. значения энтальпий). К сожалению, методы оценки теплот образования не очень надежны; имеются данные лишь для сравнительно небольшого числа соединений. Поэтому для оценки теплот образования желательно использовать все возможные для данного случая методы.

Энтальпия элементов при 298 К условно принимается равной нулю. Имея в виду это условие, рассмотрим теплоты образования бинарных соединений. Поскольку теплоты образования обычно мало изменяются с температурой, можно допустить, что эти величины остаются приблизительно постоянными при всех температурах, если не происходит изменений агрегатного состояния.

**Общие положения.** Существует определенная зависимость между теплотами образования бинарных соединений, если входящие в них элементы образуют несколько соединений. Если известны температуры плавления соединений, относящихся к данной бинарной системе, то можно ожидать, что соединение с наиболее высокой температурой плавления будет характеризоваться наибольшей теплотой образования. Если температуры плавления других соединений значительно ниже, их теплоты образования можно рассматривать как аддитивные и вычислять по пропорции, считая соединения состоящими из компонента с высокой температурой плавления и свободного элемента. Если же температуры плавления этих соединений различаются незначительно, то для теплоты образования соединения с более низкой температурой плавления упомянутый аддитивный расчет приведет к заниженному значению. Это можно пояснить, рассмотрев для примера несколько конкретных систем.

В системе Fe—Cl температура плавления  $\text{FeCl}_2$  выше, чем  $\text{FeCl}_3$ . В соответствии с этим кривая зависимости теплоты образования хлоридов от содержания хлора (рис. 99) имеет максимум для  $\text{FeCl}_2$ , тогда как соединению  $\text{FeCl}_3$  соответствует лишь небольшой излом.

На рис. 100 приведена кривая теплоты образования для системы, состоящей из ряда соединений. И в данном случае соединение с наибольшей температурой плавления ( $\text{Li}_2\text{Sn}_2$ ) имеет наибольшую теплоту образования. Соединения  $\text{Li}_2\text{Sn}$  и  $\text{LiSn}$ , оба с максимумами на кривых ликвидуса, характеризуются заметными

изгибами кривых теплот образования. Другие соединения этой системы образуются перитектически, поэтому их образование практически не заметно на кривой  $\Delta H/N$ . Такие диаграммы очень характерны для систем данного типа.

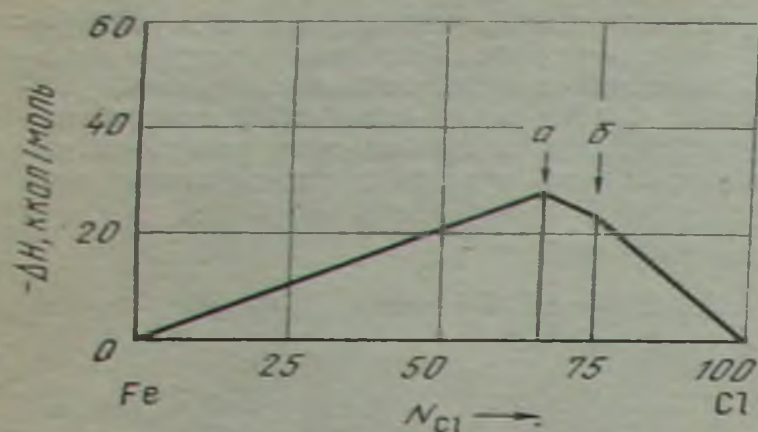


Рис. 99. Теплоты образования в системе Fe — Cl:  
 а —  $\text{FeCl}_2$  ( $t_{\text{пл}} = 677^\circ\text{C}$ ); б —  $\text{FeCl}_3$  ( $t_{\text{пл}} = 304^\circ\text{C}$ )

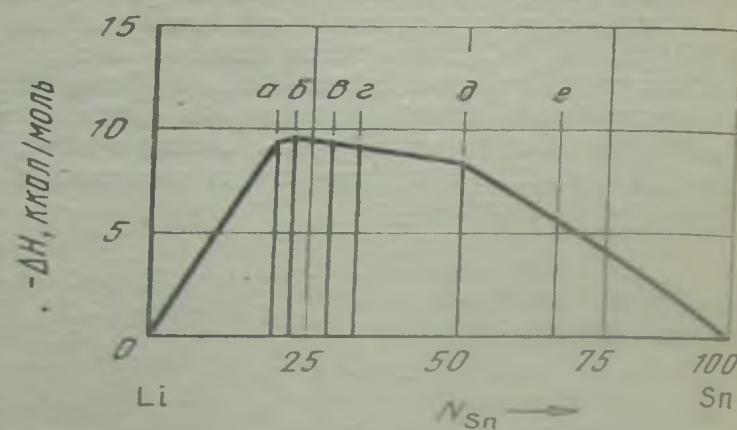


Рис. 100. Теплоты образования в системе Li — Sn:  
 а —  $\text{Li}_4\text{Sn}$  ( $765^\circ\text{C}$ ); б —  $\text{Li}_7\text{Sn}_2$  ( $793^\circ\text{C}$ ); в —  $\text{Li}_3\text{Sn}_2$ ; г — разложение  $\text{Li}_2\text{Sn}$ ; д — ( $485^\circ\text{C}$ )  $\text{LiSn}$ ; е —  $\text{LiSn}_2$

Если несколько соединений в интерметаллической системе имеют близкие температуры плавления, то наибольшей теплоты образования можно ожидать для соединения, в котором соотношение атомов наиболее близко к единице. В качестве примера может быть упомянута система Na—Pb. В системе Mn—O (рис. 101) теплота образования  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  больше теплоты образования MnO. Это,

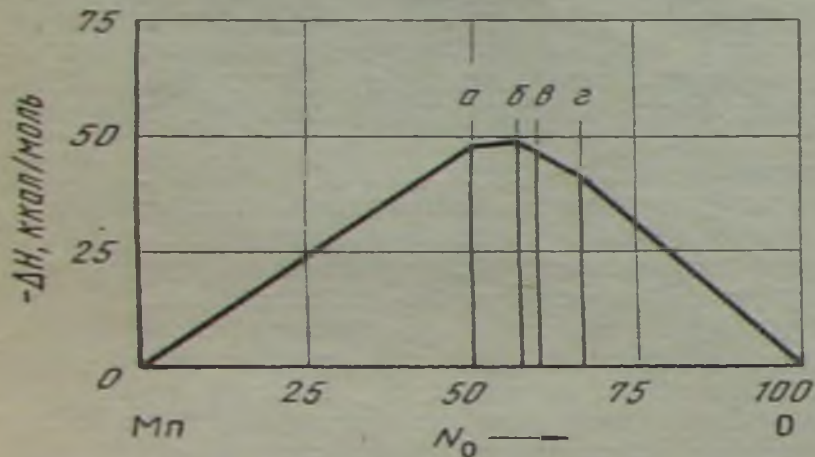


Рис. 101. Теплоты образования в системе Mn — O:  
 а — MnO ( $1785^\circ\text{C}$ ); б —  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  ( $1560^\circ\text{C}$ ); в —  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ; г —  $\text{MnO}_2$

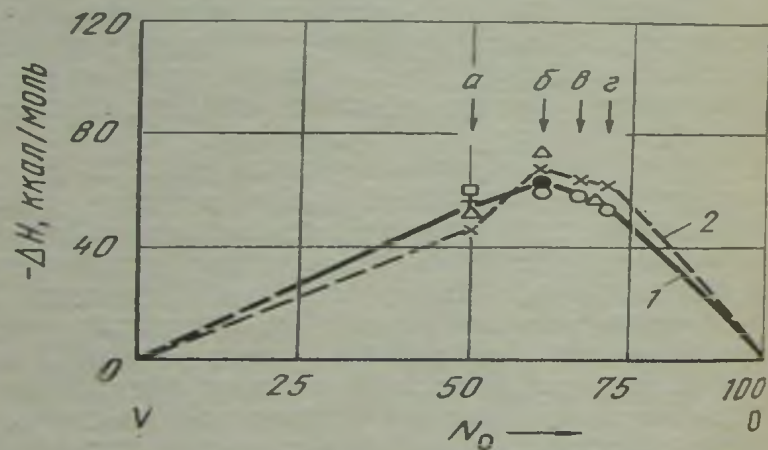


Рис. 102. Экспериментальные (1) и расчетные (2) теплоты образования в системе V — O:  
 а — VO; б —  $\text{V}_2\text{O}_3$ ; в —  $\text{VO}_2$ ; г —  $\text{V}_2\text{O}_5$

вероятно, является следствием структурных особенностей, влияние которых будет рассмотрено ниже.

Нередко возникает необходимость найти средние значения для соединений одной и той же системы по данным разных авторов. Рис. 102 дает представление о том, как это может быть сделано. Крестиками обозначены полученные Биховским и Россини данные, приведенные в монографии, изданной в 1936 г. Пунктирная линия, соединяющая эти точки, имеет два экстремума, соответствующие оксидам VO и  $\text{VO}_2$ . Это означает, что указанные соединения должны образовываться из двух соседних с ними фаз с поглощением тепла. Хотя такое явление принципиально возможно для устойчивых соединений, оно представляется маловероятным и редко встречается на практике. Сплошная линия соответствует

более вероятным средним значениям рассматриваемых величин. В более позднем издании своей работы Россини исправил возможные ошибки.

Этот пример показывает, насколько важно, критически оценивая термохимические данные, рассматривать систему в целом, не ограничиваясь рассмотрением отдельных соединений, из которых она состоит.

Если теплота образования одного из соединений бинарной системы известна, то может быть применен тот же самый принцип. Значения температур плавления других соединений и любые литературные данные о стабильности этих соединений (определенные эмпирически) можно использовать для характеристики относительной стабильности различных фаз системы.

**Гомологические ряды.** Имеется определенная зависимость между температурой образования соединений металлов и их атомным номером для соединений с одинаковым стехиометрическим соотношением и одинаковым общим радикалом. На нее

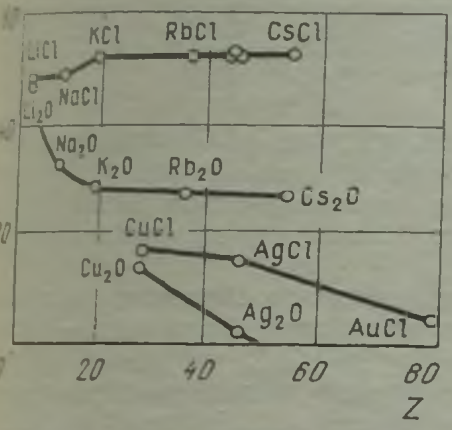


Рис. 103. Теплоты образования соединений элементов первой группы (Z — порядковый номер элемента) с кислородом и хлором

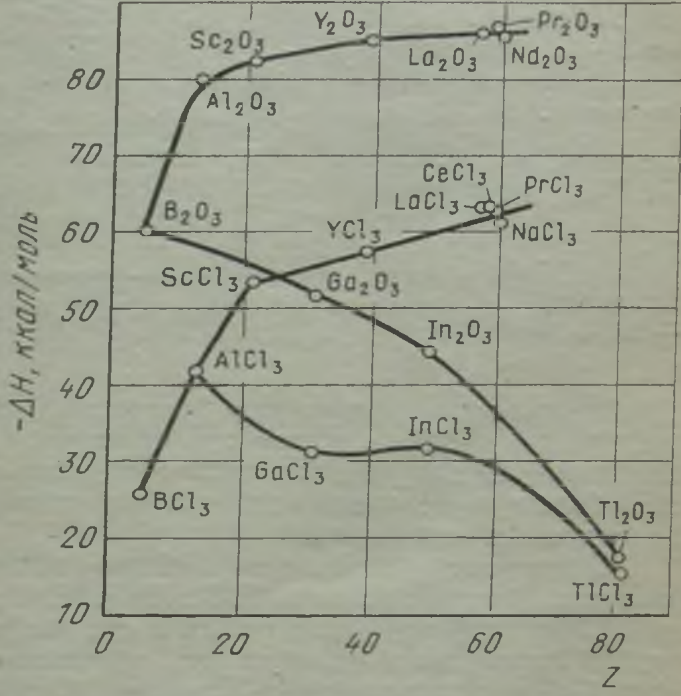


Рис. 104. Теплоты образования соединений элементов третьей группы (Z — порядковый номер элемента) с кислородом и хлором

Рот [60]. Некоторые из приведенных им диаграмм с очень незначительными изменениями воспроизведены на рис. 103 и 104. Эти диаграммы не свидетельствуют о наличии линейной зависимости, которую иногда предполагают, однако определенная закономерность очевидна. Кривые иногда могут иметь максимумы или минимумы, и пользуясь ими, часто можно оценить неизвестные теплоты образования. Правильность вычисления Ротом некоторых величин была впоследствии подтверждена им экспериментально. Аналогичные зависимости были отмечены также и для нитридов металлов [365].

Указанные зависимости иллюстрируются приведенными ниже значениями теплот образования соединений магния, кальция и бария с элементами IV—VII групп периодической системы:

Группа	IV				
Соединение	Mg <sub>2</sub> Si	Mg <sub>2</sub> Ge	Mg <sub>2</sub> Sn	Mg <sub>2</sub> Pb	Ca <sub>2</sub> Si
-ΔH <sub>298</sub> , ккал/моль	6,3	9,2	6,1	4,2	16,5
Группа	IV				V
Соединение	Ca <sub>2</sub> Sn	Ca <sub>2</sub> Pb	Ba <sub>2</sub> Sn	Ba <sub>2</sub> Pb	Mg <sub>3</sub> N <sub>2</sub>
-ΔH <sub>298</sub> , ккал/моль	25,0	17,2	30,0	23,0	22,1
Группа	V				
Соединение	Mg <sub>3</sub> N <sub>2</sub>	Mg <sub>3</sub> Sb <sub>2</sub>	Mg <sub>3</sub> Bi <sub>2</sub>	Ca <sub>3</sub> N <sub>2</sub>	Ca <sub>3</sub> P <sub>2</sub>
-ΔH <sub>298</sub> , ккал/моль	22,1	15,8	8,1	21,0	24,0

Группа . . . . .	V					
Соединение . . . . .	Ca <sub>3</sub> Sb <sub>2</sub>	Ca <sub>3</sub> Bi <sub>2</sub>	Ba <sub>3</sub> N <sub>2</sub>	Ba <sub>3</sub> Sb <sub>2</sub>	Ba <sub>3</sub> Bi <sub>2</sub>	
—ΔH <sub>298</sub> , ккал/моль . . . . .	34,8	25,2	16,3	35,0	32,0	
Группа . . . . .	VI					
Соединение . . . . .	MgO	MgS	MgTe	CaO	CaS	
—ΔH <sub>298</sub> , ккал/моль . . . . .	71,9	41,5	25,0	76,0	56,9	
Группа . . . . .	VI					
Соединение . . . . .	CaSe	BaO	BaS	BaSe		
—ΔH <sub>298</sub> , ккал/моль . . . . .	37,4	69,5	55,0	37,1		
Группа . . . . .	VII					
Соединение . . . . .	MgF <sub>2</sub>	MgCl <sub>2</sub>	MgBr <sub>2</sub>	MgI <sub>2</sub>	CaF <sub>2</sub>	CaCl <sub>2</sub>
—ΔH <sub>298</sub> , ккал/моль . . . . .	88,7	51,1	41,3	28,7	97,3	63,8
Группа . . . . .	VII					
Соединение . . . . .	CaBr <sub>2</sub>	CaI <sub>2</sub>	BaF <sub>2</sub>	CaCl <sub>2</sub>	BaBr <sub>2</sub>	BaI <sub>2</sub>
—ΔH <sub>298</sub> , ккал/моль . . . . .	54,4	42,6	95,9	68,4	60,1	48,2

Зависимости выявляются при рассмотрении значений ΔH для гомологических соединений с одним и тем же электроотрицательным компонентом. Их можно использовать для оценки теплот образования, однако при этом следует соблюдать большую осторожность и в каждом конкретном случае учитывать природу исследуемых соединений.

Для примера оценим вероятное значение теплоты образования теллурида кальция. Из данных для CaO, CaS, CaSe экстраполяцией получаем —ΔH<sub>CaTe</sub> = 27,34 ккал/моль. Из данных в строке для Ca<sub>2</sub>Sn—CaI<sub>2</sub> получаем —ΔH<sub>CaTe</sub> = 35,42 ккал/моль и, наконец, сравнивая с соединениями магния и значением для MgTe, получаем —ΔH<sub>CaTe</sub> = 30,40 ккал/моль. С большой вероятностью можно сделать вывод, что теплота образования CaTe составляет —ΔH<sub>298</sub> = 70 ± 7 ккал/моль. Авторы считают это значение более надежным, чем существенно отличающееся от него значение, определенное экспериментально.

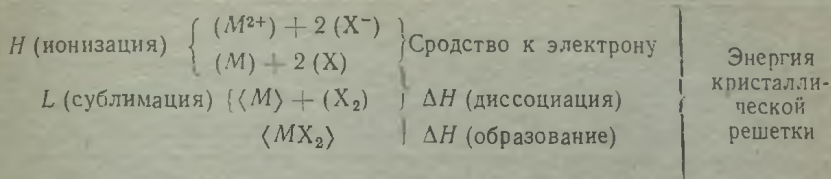
Было бы излишним выводить общие эмпирические формулы для каждого класса соединений, однако это может быть сделано при необходимости для решения какой-либо конкретной задачи. Общие формулы для вычисления теплот образования окислов, сульфидов и галогенидов с учетом периодической системы были независимо получены в работах [366, 367], а также в исследовании, проведенном советским термохимиком Капустинским [368]. Капустинский, например, предлагает использовать формулу

$$\log Z_A = -\Delta H/z + \text{const},$$

где A — любой элемент периодической таблицы, скомбинированный с некоторым другим элементом B; Z<sub>A</sub> — его атомный номер; z — его валентность и ΔH — стандартная теплота образования твердого соединения. Значения константы получают из известных значений теплоты образования для каждой серии. Однако детальное изучение таблиц, составленных разными авторами, приводит к выводу, что при использовании этого метода возможны большие ошибки. Наблюдаемые значительные различия требуют, чтобы эти методы применялись в совокупности со всеми другими возможными методами оценки.

Рассматривая теоретические основы упомянутых закономерностей, мы не можем назвать их иначе, как приближенными. Используя цикл Габера—Борна, можно разделить теплоту образования на пять членов: сродство к электрону аниона, потенциал ионизации металла, теплоты сублимации и диссоциации двух компонентов и энергию кристаллической решетки. Эти факторы, например

для реакции между двухвалентным металлом  $M$  и галогеном  $X_2$ , представлены следующей схемой:



Сродство к электрону и теплота диссоциации электроотрицательного компонента остаются постоянными. Потенциал ионизации и теплота сублимации изменяются более или менее закономерно с изменением электронной конфигурации. Энергии кристаллических решеток ионных соединений одного структурного типа зависят только от межатомного расстояния (атомного номера). Эта закономерность приблизительно соблюдается даже для соединений разных структурных типов, поскольку влияние межатомного расстояния более существенно. Можно заключить, что теплоты реакции элемента с металлами должны закономерно изменяться с изменением атомного номера, однако следует ожидать, что эта закономерность будет лишь приближенной и применимой только для ионных соединений.

Поскольку энергии сублимации и ионизации металлов, а также сродство к электрону и теплота диссоциации галогенов в большинстве своем хорошо известны, стало возможным разработать точный метод оценки энергии кристаллической решетки [370]. Авторы этого метода рассчитывали энергию кристаллической решетки для галогенидов, теплоты образования которых были известны, используя цикл Габера—Борна. Величины энергии на атом галогена в каждом галогениде соотносили с суммой катионных и анионных радиусов, неизвестные значения энергии кристаллической решетки оценивали с помощью графов, и при прохождении цикла в обратном направлении рассчитывали теплоты образования. Точки на графах, соответствующие фториду, хлориду и бромиду металла, почти во всех случаях ложатся на прямую линию с отрицательным наклоном. В любой группе металлов (например, щелочных) линии, соединяющие значения для фторидов, хлоридов и бромидов каждого металла, параллельны, причем наблюдается небольшое закономерное изменение наклона этих линий с увеличением молекулярной массы. Установлено, что линии для нескольких групп металлов одинаковой степени окисления, например галогенидов кадмия и свинца и галогенидов щелочноземельных металлов, очень хорошо совпадают друг с другом.

*Электроотрицательность.* Несколько более простой, хотя и менее точный метод оценки теплот образования преимущественно ионных соединений, основанный на рассмотрении цикла Борна, был предложен Полингом. Поскольку диаметры ионов являются приблизительно постоянными, то теплота образования соединения в действительности представляет собой разность фактически постоянных энергий двух компонентов, которые могут быть рассчитаны независимо. Эти характеристические значения элементов называют «электроотрицательностями».

Относительные значения электроотрицательностей были получены разными авторами (см., например, [369]) из данных о теплотах образования галогенидов металлов. Эмпирические значения электроотрицательностей приведены в табл. 16. Они могут быть использованы для оценки теплот образования ионных соединений с помощью следующего уравнения:

$$\Delta H_{298} = -23,066z (\epsilon_A - \epsilon_B)^2, \quad (122)$$

где  $z$  — число валентных связей;  $\epsilon_A$  и  $\epsilon_B$  — эмпирические величины электроотрицательностей;  $\Delta H_{298}$  — теплота образования, ккал/моль. Ниже проведено сопоставление экспериментальных величин (в числителе) энтальпий соединений магния ( $\epsilon_A \equiv \epsilon_{Mg} = 1,2$ ), включая соединения как с ионной, так и с металли-

Т а б л и ц а 16. Атомные радиусы, эффективные координационные числа, теплоты сублимации и электроотрицательности металлов

Ме- талл	r, пм	Коорди- ционное число	$L_{\text{воз}}^{298}$ ккал/ г-атом	$\epsilon^*$	Ме- талл	r, пм	Коорди- ционное число	$L_{\text{воз}}^{298}$ ккал/ г-атом	$\epsilon^*$
Li	1,515	11,75	38,1	0,95	W	1,37	11,75	203,0	1,6 IV
Na	1,855	11,75	25,6	0,9	Mn $\alpha$	1,25	11,5	67,7	1,4 II
K	2,31	11,75	21,33	0,80	Mn $\beta$	1,28	11,85		1,5 III
Cs	2,62	11,75	18,2	0,75	Re	1,37	11,95	185,2	1,8 V;
Be	1,11	11,6	77,5	1,5					2,2 VII
Mg	1,60	12,0	35,0	1,2	Fe $\alpha$	1,25	11,75	99,3	1,7 II
Ca $\alpha$	1,98	12,0	42,6	1,0	Fe $\gamma$	1,26	12,0	97,9	1,8 III
Ca $\beta$	1,99	12,0	42,4		Co	1,25	12,0	102,4	1,7
Ba	2,17	11,75	43,5	0,9	Ni	1,245	12,0	102,8	1,8
Y	1,78	11,65	101,5	1,2	Ru	1,325	11,72	155,7	2,0
La	1,87	11,95	103,0	1,15	Rh	1,34	12,0	132,2	2,05
Ce	1,825	12,0	101,0	1,1	Pd	1,375	12,0	90,0	2,0
Th $\alpha$	1,80	12,0	137,5	1,4 IV	Os	1,34	11,7	188,4	2,0
Th $\beta$	1,72	11,75	136,9		Ir	1,355	12,0	160,0	2,1
U $\gamma$	1,50	11,75	125,5	1,4 IV	Pt	1,38	12,0	135,0	2,1
Ti $\alpha$	1,45	11,8	112,3	1,6	Cu	1,275	12,0	80,5	1,8 I;
Ti $\beta$	1,43	11,75	111,4						2,0 II
Zr $\alpha$	1,585	11,7	145,5	1,5	Ag	1,44	12,0	67,9	1,8
Zr $\beta$	1,56	11,75	144,6		Au	1,435	12,0	88,0	2,25
Hf $\alpha$	1,57	11,67	148,0	1,4	Zn	1,33	10,65	31,17	1,5
V	1,315	11,75	122,9	1,5 III	Cd	1,49	10,5	26,72	1,5
Nb	1,425	11,75	172,5	1,65	Al	1,43	12,0	78,7	1,5
Ta	1,43	11,75	186,8	1,3 III;	In	1,62	11,25	58,0	1,5
				1,7 V	Tl	1,71	11,90	43,25	1,5 I;
Cr	1,25	11,75	95,0	1,4 II;					1,9 III
				1,6 III	Sn	1,51	5,75	72,0	1,7
Mo	1,36	11,75	157,3	1,6 IV	Pb	1,745	12,0	46,6	1,6

\* I-VII — валентности металлов.

ческой связью, с рассчитанными (в знаменателе) по уравнению (122):

Соединение . . . . .	MgF <sub>2</sub>	MgCl <sub>2</sub>	MgI <sub>2</sub>	MgO	MgS	MgTe	Mg <sub>3</sub> Sb <sub>2</sub>
$\epsilon_B$ . . . . .	3,5	3,0	2,55	2,9	2,5	2,1	1,85
$-\Delta H_{298}$ , ккал/моль . . . . .	266	153,4	86	143,7	83	50	79
	244	150	84	133	78	51	59
Соединение . . . . .	Mg <sub>3</sub> Bi <sub>2</sub>	Mg <sub>2</sub> Sn	Mg <sub>2</sub> Pb	MgTl	MgAg	MgNi <sub>2</sub>	
$\epsilon_B$ . . . . .	1,8	1,7	1,6	1,9	1,8	1,8	
$-\Delta H_{298}$ , ккал/моль . . . . .	40,5	18,3	12,5	12,0	9,2	13,5	
	50	23	14,5	22,5	16,5	16,5	

Данные убедительно свидетельствуют о точности оценки теплот образования преимущественно ионных соединений с использованием электроотрицательностей.

*Изменение объема и теплота образования.* Для оценки теплоты образования соединения, плотность и строение которого известны, можно использовать метод, примененный ранее для интерметаллических соединений [371]. Он основан на том, что деформация, или поляризация, атомов двух металлов при образовании сплава зависит от их средства. Впервые на эту зависимость обратил внимание

автор работы [372], сопоставляя теплоты образования галогенидов с разностью между их молекулярным объемом и суммой атомных объемов их составных частей. В результате этого он пришел к выводу, что теплота образования представляет собой теплоту сжатия.

При образовании простых неорганических солеобразных соединений изменение плотности происходит главным образом вследствие образования ионов, однако неожиданно оказалось, что указанная зависимость справедлива и для таких соединений. Степень изменения размера атомов можно оценить при помощи определенных правил по уменьшению молекулярного объема. Изменение объема при образовании фаз со структурой типа хлоридов натрия и цезия можно вычислить следующим способом. Атомные объемы металлов берутся в состоянии, соответствующем координационному числу 12. Значения атомных объемов азота, кислорода и серы для высокой степени координации неизвестны, но в данном случае их можно принять равными соответственно 5,0; 9,0 и 14,5. Атомные объемы элементов берут в соответствии с их величиной для твердого состояния. Молекулярный объем соединения вычисляют для самой плотной г. ц. к. упаковки: измеренный молекулярный объем (молекулярная масса, деленная на плотность) умножают на фактор  $e$ , значения которого для решеток CsCl и NaCl соответственно равны 0,95 и 0,825. Процентное изменение объема выражается в этом случае формулой

$$\Delta V = 100 (eV_{\text{мол}} - \sum V_{\text{ат}}) / \sum V_{\text{ат}} \quad (123)$$

где  $V_{\text{мол}}$  — измеренный молекулярный объем соединения;  $\sum V_{\text{ат}}$  — сумма атомных объемов двух компонентов.

На рис. 105 представлена зависимость  $\Delta V$  для ряда соединений от их теплот образования. Видно, что точки располагаются вблизи кривой и отклонение не превышает  $\pm 6$  ккал/моль. Большее отклонение для таллида лития объясняется значительным различием в размерах обоих ионов, которое обуславливает более плотную упаковку, чем это допускается значением  $e = 0,95$ . Попытка учесть такое различие введением в формулу отношения атомных размеров существенно усложняет эту зависимость, не приводя к полному совпадению данных. Приведенная закономерность оказывается справедливой и для соединений другого структурного типа, например для сульфида цинка или  $\gamma$ -латуни [373]. Однако этот вопрос требует более детального рассмотрения и в настоящее время упомянутую закономерность можно принять лишь в качестве эмпирической, позволяющей находить приблизительные величины теплот образования. Поскольку при этом могут иметь место значительные ошибки и плотности не всегда известны с достаточной точностью, получаемыми величинами можно пользоваться только после того, как правильность их будет подтверждена другими методами.

Вместо того, чтобы приводить все бинарные соединения на одной и той же диаграмме, предпочтительно рассматривать соединения каждого структурного типа отдельно, применяя для изменения объема следующее выражение:

$$\Delta V = 100 (V_{\text{мол}} - V_{\text{ат}}) / \sum V_{\text{ат}}$$

Неизвестная теплота образования находится по пересечению кривой с ординатой, соответствующей значению  $\Delta V$ .

*Теплоты растворения.* Теплоту образования соединения можно рассчитать по теплоте его растворения в каком-либо растворителе и теплотам растворения составляющих его элементов в том же растворителе при условии, что образующиеся системы будут идентичными. В качестве обобщения можно написать для раствора соединения двухвалентного металла и газообразного галогена следующие соотношения:

$$\langle M \rangle = [M^{2+}]_{aq\infty}, \quad \Delta H_1;$$

$$\langle X_2 \rangle = 2 [X^-]_{aq\infty}, \quad \Delta H_2;$$

$$\langle MX_2 \rangle = [M^{2+}]_{aq\infty} + 2 [X^-]_{aq\infty}, \quad \Delta H_3;$$

$$\langle M \rangle + \langle X_2 \rangle = \langle MX_2 \rangle, \quad \Delta H_4;$$

$$\Delta H_4 = \Delta H_1 + \Delta H_2 - \Delta H_3.$$

Обычно используют стандартные значения  $\Delta H_1$  и  $\Delta H_2$  при бесконечном разбавлении, при котором можно пренебречь любыми взаимодействиями катионов и анионов. Эти величины находят, определяя теплоты растворения при различных концентрациях и экстраполируя к бесконечному разбавлению; их обозначают индексом «а $\infty$ ».

Теплоты растворения ионных соединений в воде ( $\Delta H_3$ ) обычно относительно невелики. Но теплоты образования большого числа анионов и катионов в воде известны с достаточно большой точностью, что позволяет предложить еще один

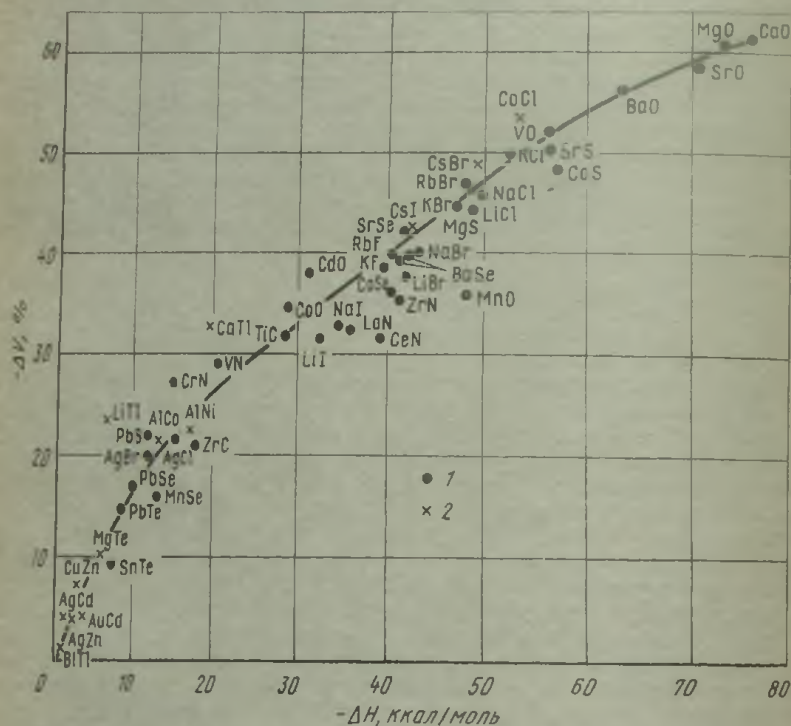
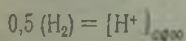


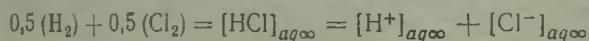
Рис. 105. Выделение теплоты и уменьшение объема при образовании соединений с простой структурой:

1 — соединения типа NaCl; 2 — соединения типа CsCl

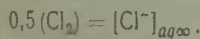
метод оценки неизвестных теплот образования. При бесконечном разбавлении теплота реакции



считается равной нулю ( $\Delta H = 0$ ), а все другие теплоты образования ионов определяются относительно этой величины. Так, например, теплота образования иона хлористого водорода в воде при бесконечном разбавлении



равна стандартной теплоте образования иона хлора



В табл. 17 приведены стандартные энтальпии катионов и анионов в соответствии с рекомендациями, дополненными или исправленными в результате более поздних измерений. Значения для концентрированных растворов галогенидов водорода приведены в табл. 9.



Таблица 17. Стандартные энтальпии (ккал/моль) образования ионов в водном растворе при бесконечном разбавлении

Ион	$\Delta H_{298}$	Ион	$\Delta H_{298}$	Ион	$\Delta H_{298}$	Ион	$\Delta H_{298}$
H <sup>+</sup>	0,0	* <sup>2</sup> La <sup>3+</sup>	-167,0	Cu <sup>+</sup>	+12,4	F <sup>-</sup>	-78,6
Li <sup>+</sup>	-66,5	* <sup>3</sup> Ce <sup>3+</sup>	-167,2	Cu <sup>2+</sup>	+15,4	Cl <sup>-</sup>	-40,0
* <sup>11</sup> Na <sup>+</sup>	-57,7	* <sup>2</sup> Pr <sup>3+</sup>	-165,3	Ag <sup>+</sup>	-25,3	Br <sup>-</sup>	-28,9
<sup>1</sup> K <sup>+</sup>	-60,4	* <sup>3</sup> Nd <sup>3+</sup>	-163,2	Au <sup>+</sup>	-46,4	I <sup>-</sup>	-13,4
Rb <sup>+</sup>	-58,9	* <sup>3</sup> Th <sup>1+</sup>	-184,4	Zn <sup>2+</sup>	-36,4	OH <sup>-</sup>	-55,0
* <sup>55</sup> Cs <sup>+</sup>	-62,6	U <sup>3+</sup>	-123,0	Cd <sup>2+</sup>	-17,3	* <sup>5</sup> S <sup>2-</sup>	+7,8
Mg <sup>2+</sup>	-110,4	U <sup>4+</sup>	-146,7	Hg <sup>2+</sup>	+41,6	* <sup>5</sup> SH <sup>-</sup>	-4,1
Ca <sup>2+</sup>	-129,7	Mn <sup>2+</sup>	-52,3	Ga <sup>3+</sup>	-50,4	SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	-216,9
Sr <sup>2+</sup>	-130,4	Fe <sup>3+</sup>	-11,4	* <sup>6</sup> In <sup>+</sup>	-12,5	Se <sup>2-</sup>	(+23)
Ba <sup>2+</sup>	-128,6	Fe <sup>2+</sup>	-21,0	* <sup>6</sup> In <sup>3+</sup>	-43,4	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	-161,6
Al <sup>3+</sup>	-125,4	Co <sup>2+</sup>	-16,1	Tl <sup>+</sup>	+1,3	PO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	-235,6
		Co <sup>3+</sup>	+21,2	Tl <sup>3+</sup>	+27,7	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	-306,9
		Ni <sup>2+</sup>	-15,3	Pb <sup>2+</sup>	+0,5	* <sup>7</sup> CrO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	-208,0

\*<sup>1</sup> E. E. Ketchen, W. E. Wallace, J. Amer. Chem. Soc. 1951, v. 73, p. 5810.

\*<sup>2</sup> H. R. Lohr, B. B. Cunningham, J. Amer. Chem. Soc. 1951, v. 73, p. 2025.

\*<sup>3</sup> F. H. Spedding, C. F. Miller, J. Amer. Chem. Soc. 1952, v. 74, p. 4195.

\*<sup>4</sup> L. Eyring, E. F. Westrum, J. Amer. Chem. Soc. 1950, v. 72, p. 5555.

\*<sup>5</sup> J. W. Kury, A. J. Zielen, W. M. Latimer, J. Electrochem. Soc., 1953, v. 100, p. 468.

\*<sup>6</sup> W. Kangro, T. Weingarten, Z. Electrochem., 1954, v. 58, p. 505.

\*<sup>7</sup> C. N. Muldon, L. G. Hepler, J. Amer. Chem. Soc., 1957, v. 79, p. 4045.

\*<sup>8</sup> H. L. Friedmann, M. Kahlweit, *ibid.*, 1956, v. 78, p. 4243.

В табл. 17 собрана информация об энтальпиях неорганических солей. Многие значения, приведенные в Приложении 1, были получены с использованием известных теплот растворения. Ряд значений может быть оценен сопоставлением с известными теплотами растворения химически сходных соединений. Некоторые из таких значений приведены в табл. 18, другие можно найти в публикации «Technical Notes 270». Чтобы экстраполировать теплоты к бесконечному разбавлению, необходимо определить ряд значений при разных концентрациях, однако если было сделано только одно измерение в достаточно разбавленном (0,25 %) водном растворе, то полученное значение можно приблизительно считать теплотой растворения при бесконечном разбавлении, особенно если тепловой эффект невелик.

**Влияние упаковки.** Кубашевский [374] предположил, что стабильность многих многокомпонентных истинно металлических фаз связана главным образом с уменьшением энтальпии вследствие увеличения координации в процессе образования из исходных металлов. Чтобы продемонстрировать это, следует несколько уточнить кристаллографическое понятие координационных чисел. При этом необходимо рассматривать только изменения в координации, происходящие при образовании фазы из соответствующих металлов, и не требуется знать общую энергию кристаллической решетки.

У большинства металлов выявлены гексагональные, г. ц. к. и о. ц. к. кристаллические решетки. В гранцентрированных и гексагональных структурах каждый атом окружен двенадцатью ближайшими атомами, находящимися на расстоянии  $2r_A$ , и шестью атомами, отстоящими на расстоянии  $2r_A \sqrt{2}$ . Для наших целей достаточно рассматривать изменения, происходящие при сплавлении на расстоянии  $\leq 2r_A \sqrt{2}$ . Кроме того, для упрощения можно принять, что энергия металлической связи в пределах выбранного расстояния  $d$  линейно зависит от  $1/d$ . Если А образует новую фазу с другим металлом В, атомы А оказываются окруженными атомами А и В, находящимися соответственно на расстояниях  $d_A$  и  $d_{AB}$ . Если эти расстояния меньше, чем соответствующие атомные радиусы,

Таблица 18. Теплоты растворения некоторых веществ в воде

Вещество X	$[H_2O] \times X$	$\Delta H_{\text{раств}}$ , ккал/моль	Вещество X	$[H_2O] \times X$	$\Delta H_{\text{раств}}$ , ккал/моль	Вещество X	$[H_2O] \times X$	$\Delta H_{\text{раств}}$ , ккал/моль
NaF	$\infty$	+0,22	CeCl <sub>3</sub>	$\infty$	-34,4	CsOH	$\infty$	-7,0
KF	$\infty$	-4,2	ScCl <sub>3</sub>	$\infty$	-48,1	Ca(OH) <sub>2</sub>	$\infty$	-3,88
RbF	$\infty$	-6,3	ScBr <sub>3</sub>	$\infty$	-56,1	Ba(OH) <sub>2</sub>	$\infty$	-12,38
CsF	$\infty$	-9,0	YCl <sub>3</sub>	$\infty$	-53,1	TiOH	2000	+2,9
LiCl	$\infty$	-8,9	AlCl <sub>3</sub>	600	-56,1	Na <sub>2</sub> S	800	-15,2
NaCl	$\infty$	+0,93	MnCl <sub>2</sub>	400	-16,7	K <sub>2</sub> S	400	-9,9
KCl	$\infty$	+4,13	FeCl <sub>2</sub>	$\infty$	-19,5	Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	$\infty$	-7,2
CsCl	$\infty$	+4,3	NiCl <sub>2</sub>	$\infty$	-19,7	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	$\infty$	-0,6
NaBr	$\infty$	-0,15	CdCl <sub>2</sub>	$\infty$	-4,4	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	$\infty$	+5,7
CsBr	$\infty$	+6,2	ZnCl <sub>2</sub>	$\infty$	-17,08	Cs <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	$\infty$	+4,05
LiI	$\infty$	-15,15	PbCl <sub>2</sub>	$\infty$	+6,2	MgSO <sub>4</sub>	$\infty$	-21,8
NaI	$\infty$	-1,8	CuCl <sub>2</sub>	2000	-12,2	SrSO <sub>4</sub>	$\infty$	-2,08
KI	$\infty$	+4,9	CuBr <sub>2</sub>	400	-8,8	BeSO <sub>4</sub>	5000	-19,1
RbI	$\infty$	-6,2	CdBr <sub>2</sub>	$\infty$	-0,67	MnSO <sub>4</sub>	$\infty$	-15,0
CsI	$\infty$	-7,9	ZnBr <sub>2</sub>	$\infty$	-16,06	FeSO <sub>4</sub>	200	-15,5
CaF <sub>2</sub>	$\infty$	+3,2	PbBr <sub>2</sub>	$\infty$	+6,2	NiSO <sub>4</sub>	$\infty$	-19,2
MgCl <sub>2</sub>	$\infty$	-37,05	CdI <sub>2</sub>	$\infty$	+3,34	CuSO <sub>4</sub>	$\infty$	-17,5
CaCl <sub>2</sub>	$\infty$	-19,82	ZnI <sub>2</sub>	$\infty$	-13,2	CdSO <sub>4</sub>	$\infty$	-12,85
SrCl <sub>2</sub>	$\infty$	-12,43	PbI <sub>2</sub>	$\infty$	+15,5	ZnSO <sub>4</sub>	$\infty$	-19,45
BaCl <sub>2</sub>	$\infty$	-3,16	TlF	800	-0,5	Tl <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	$\infty$	+7,55
MgBr <sub>2</sub>	$\infty$	-44,5	TiCl	$\infty$	+10,35	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	400	-5,6
BaBr <sub>2</sub>	$\infty$	-6,07	TlBr	$\infty$	+13,7	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	1000	-7,6
MgI <sub>2</sub>	$\infty$	-51,15	TlI	$\infty$	+17,7	Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	2000	-11,2
CaI <sub>2</sub>	$\infty$	-28,7	GaCl <sub>3</sub>	$\infty$	-45,1	MnCO <sub>3</sub>	$\infty$	0,0
SrI <sub>2</sub>	$\infty$	-21,6	AgF	$\infty$	-4,85	Li <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub>	1500	-2,2
BaI <sub>2</sub>	$\infty$	-11,4	LiOH	$\infty$	-5,06	Na <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub>	600	+5,8
NdCl <sub>3</sub>	$\infty$	-37,5	KOH	$\infty$	-13,02			

т. е.  $d_A < 2r_A$  и  $d_{AB} < (r_A + r_B)$ , то энергия связи будет увеличиваться и эффективное координационное число  $C_A$  превысит истинное в  $2r_A/d_A$  или в  $(r_A + r_B)/d_{AB}$  раз:

$$C_A^* = \sum \frac{2r_A}{d_A} C_A + \sum \frac{(r_A + r_B)}{d_{AB}} C_{AB}. \quad (124)$$

Такое же соотношение применимо и к атомам элемента В. При  $d_A > 2r_A$  и  $d_{AB} > (r_A + r_B)$  атом А взаимодействует с частицами только на расстояниях  $\leq 2r_A\sqrt{2}$ ; соответствующее максимальное расстояние для связей А—В составляет  $(r_A + r_B)\sqrt{2}$ . В этом случае поправка для получения эффективных координационных чисел из истинных

$$C_A^* = \sum \frac{2(2r_A) - d_A}{(\sqrt{2} - 1)2r_A} C_A + \sum \frac{2(r_A + r_B) - d_{AB}}{(\sqrt{2} - 1)(r_A + r_B)} C_{AB}. \quad (125)$$

Соответствующая поправка вводится и для атомов В.

Для чистых металлов атомные радиусы принимают равными половине наименьших межатомных расстояний в нормальных кристаллографических структурах. В соответствии с такой интерпретацией металлы с гранцентрирован-

ной кубической и гексагональной кристаллическими решетками сохраняют координационное число 12. Для металлов с о. ц. к. решеткой координационное число равно 11,75. Для металлов гексагональной структуры, например цинка и кадмия, в которых отношения  $cl/a \neq 1$ , координационное число  $< 12$ . Принятые значения атомных радиусов и соответствующие эффективные координационные числа металлов приведены в табл. 16. Указания о структурных типах взяты из книг «Strukturberichte» и «Metals Reference». Определив новые значения координационных чисел, предположим, что энергия связей А—В может быть получена аддитивно из энергий связей А—А и В—В и что энергия притяжения между атомами чистых металлов, выраженная теплотами сублимации ( $L_A$  и  $L_B$ ), равномерно распределена по всем «связям» на расстоянии до  $2r\sqrt{2}$ , причем энергия обратно пропорциональна расстоянию.

В соответствии с этими допущениями  $\Delta H_f$  становится равной отрицательному произведению процентного увеличения эффективного координационного числа и теплот сублимации компонентов:

$$-\Delta H_f = \frac{N_A L_A [C^*(A)_{\text{спл}} - C^*(A)_{\text{мет}}]}{C^*(A)_{\text{мет}}} + \frac{N_B L_B [C^*(B)_{\text{спл}} - C^*(B)_{\text{мет}}]}{C^*(B)_{\text{мет}}} \quad (126)$$

С использованием этого уравнения были определены теплоты образования ряда интерметаллических соединений, приведенные в табл. 19; расчетные величины сопоставлены с экспериментальными. На расчеты существенно влияют даже небольшие неточности в размерах кристаллической решетки, а точность определения экспериментальных теплот образования зачастую составляет только  $\pm 500$  кал/моль. Поэтому совпадение расчетных и экспериментальных зна

Таблица 19. Теплоты образования интерметаллических фаз, рассчитанные по увеличению координации

Соединение $A_x B_y$	Константы решетки, пм			Координационное число		$\Delta H$ , кал/г-атом	
	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	A	B	расчетная	экспериментальная
KNa <sub>2</sub>	748	—	12,27	14,45	11,20	0,82	0,25
LiTi	342	—	—	12,85	14,7	6,9	6,4
NaTi	747,7	—	—	14,25	13,85	6,3	4,5
CaMg <sub>2</sub>	622	—	10,10	15,75	11,96	4,35	3,15
MgNi <sub>2</sub>	481	—	15,77	16,45	12,2	5,45	4,4
MgCu <sub>2</sub>	705	—	—	15,65	11,9	3,0	2,8
MgAg	332	—	—	13,9	12,3	3,55	4,5
MgCd	322	5,27	5,00	12,55	11,4	1,96	1,95
Mg <sub>3</sub> Cd	626	—	5,07	12,15	11,25	0,8	1,35
Mg <sub>12</sub> Al <sub>12</sub>	1054	—	—	13,4	11,3	0,57	(0,65)
CaZn <sub>6</sub>	539	—	4,22	19,85	11,45	6,55	(5,5)
CaZn <sub>12</sub>	1213	—	—	19,8	11,55	4,6	4,1
TiNi	298	—	—	13,7	11,4	6,75	8,0
TiNi <sub>3</sub>	509	—	8,29	15,3	11,85	7,25	8,3
NbFe <sub>2</sub>	4835	—	7,88	13,85	11,25	7,4	7,35
Cr <sub>2</sub> Al	300	—	8,63	13,55	11,50	2,05	2,6
CoAl	286	—	—	12,58	14,68	11,1	12,95
Cu <sub>2</sub> Al	452	5,21	4,23	11,85	14,75	3,77	(3,9)
AuCu	395,5	—	3,66	12,9	11,15	1,12	2,0
AuCu <sub>3</sub>	374	—	—	14,0	11,35	1,6	1,60

чений в пределах  $\pm 1$  ккал/моль свидетельствует о том, что предложенная модель разумна, а принятые упрощения допустимы.

Имеется ряд случаев, когда модель нельзя использовать для количественных оценок. Например, экспериментальные теплоты образования высших алюминидов переходных металлов указывают на значительно большую экзотермичность, чем оценочные данные [375], в то время как значительно лучшее совпадение наблюдалось для низших алюминидов  $\text{Cr}_2\text{Al}$  и  $\text{Cu}_3\text{Al}$  (см. табл. 19). В любом случае сопоставление экспериментальных величин и оценочных значений энтальпий, полученных с помощью описанной модели, является ценной информацией при обсуждении механизма связи в сплавах. Механизм связи типа  $\text{Na}-\text{Ti}$ , впервые рассмотренный в работе [376], указывает на наличие ковалентных, полярных, а также металлических связей. Очевидно, что образование полярно-ковалентных связей (например, в системе  $\text{Na}-\text{Ti}$ ) приводит к некоторому поглощению энергии (см. табл. 19).

В тех случаях, когда наблюдались значительные расхождения между расчетными и экспериментальными величинами, изменение величины отклонения в гомологических рядах имело такой же порядок и тот же знак, что и в случае, рассмотренном в работе [377].

Для стабильности соединения существенно, чтобы атом большего размера был «более связующим», т. е. имел более высокую теплоту сублимации, поскольку именно он увеличивает координированность структуры, а меньший атом уменьшает ее. В результате имеется возможность качественно предсказывать тип диаграммы равновесия, которая будет характерна для металлов А и В. Для эмпирической проверки 350 бинарных фазовых диаграмм были разбиты на группы и нанесены на диаграмму в координатах  $(r_A - r_B) / (r_A + r_B)/2$  и  $(L_A - L_B) / (L_A + L_B)/2$ , где А — всегда атом большего размера. Была также введена обычно малой величины эмпирическая поправка  $(\epsilon_A - \epsilon_B)^2$  для учета «электрохимического фактора» величины  $L$  ( $\epsilon_A$  и  $\epsilon_B$  представляют электроотрицательности компонентов, приведенные в табл. 16).

Из 350 систем, представляющих собой комбинации между металлами групп IA—VIII А, I Б и II Б (за исключением Hg), менее двадцати явно не соответствуют предложенной модели. Так называемые системы Юма—Розери также не очень хорошо согласуются с данной моделью, что, очевидно, связано с относительно низкой координацией чистых цинка и кадмия.

*Повышение температуры в процессе образования соединений.* В описаниях способов приготовления сплавов для металлографических исследований часто содержатся указания на быстрое повышение температуры при смешивании порошкообразных или жидких компонентов. При быстром повышении температуры теплоотдача реагирующих веществ в окружающую среду невелика. Умножив величину повышения температуры на 7,25 (атомную теплоемкость), можно получить приемлемое минимальное значение для теплоты образования моля сплава или соединения. Конечно, при этом следует учитывать теплоту плавления компонентов или сплава в ходе реакции. Если теплота плавления сплава неизвестна, то можно воспользоваться величинами 3,5  $T_{пл}$ ,  $K$  для упорядоченных или 2,3  $T_{пл}$ ,  $K$  для неупорядоченных сплавов.

Значения  $-\Delta H$ , вычисленные этим способом, занижены, поскольку некоторая часть теплоты, выделившейся в ходе реакции, переходит в окружающую среду. Эти значения мало отличаются от истинных в случае высокой скорости реакции или же плохого контакта с тиглем. Если порошкообразная смесь плотно насыпана в металлический тигель, окруженный термоизоляционным материалом, то при расчете необходимо учитывать изменение энтальпии самого тигля. В этом случае, конечно, надо знать соотношение масс исследуемого материала и тигля.

Данные табл. 20 дают представление о том, насколько полученные таким способом минимальные значения теплот образования (в расчете на 1 г-атом) отличаются от истинных значений. Следует еще раз подчеркнуть, что степень отклонения зависит от скорости реакции. Тщательная оценка информации, содержащейся в литературе, может оказаться очень полезной для опытного термохимика.

Этот метод не дает возможности правильно оценить теплоты образования значительно превышающие 15 ккал/моль; таким образом, его можно применять

Таблица 20. Минимальные теплоты образования соединения, оцененные по повышению температуры в ходе реакции

Система	Состав	$t_p, ^\circ\text{C}$	$\Delta t, ^\circ\text{C}$	Состояние после реакции	L, ккал	$-\Delta H_{\text{пл}},$ ккал	$-\Delta H_{\text{измер}},$ ккал	Источник
Fe—Si	80 % Fe— 20 % Si	1250	560	Расплавленное	4,0	8,05	8,20	[378]
Pb—Tl	66 % Pb— 34 % Tl	330	52	Твердое	—	0,38	0,52	[379]
Mg—Sn	Mg <sub>2</sub> Sn	450	250	Расплавленное	3,8	5,6	6,25	[379]
Mg—Sn	Mg <sub>2</sub> Sn	590	220	То же	3,8	5,4	6,25	[380]
Mg—Bi	Mg <sub>3</sub> Bi <sub>2</sub>	480	450	»	5,04	8,30	8,14	[380]

только для исследования интерметаллических соединений или соединений, близких к ним по тепловым эффектам образования.

Другим источником информации могут служить данные о том, насколько легко металлическое соединение восстанавливается другим металлом; такие реакции происходят, например, при алюминотермии. В таких процессах теплота образования получаемого соединения должна быть больше, чем теплота образования восстанавливаемого соединения. Результаты систематических исследований сульфидов приведены в работе [381]. Данные, позволяющие определить место того или иного соединения в ряду, составленном в порядке возрастания их теплот образования, обычно встречаются в литературе в несистематизированном виде, однако труд, затраченный на их поиски, часто оказывается вполне оправданным, поскольку, используя эти данные, можно оценить неизвестные теплоты образования.

*Примеры применения.* Совершенно ясно, что ни один из описанных выше методов оценки в отдельности не может дать точных значений. В том случае, однако, если два или более из этих методов могут быть применены для определения одной и той же величины, а полученные этими методами значения хорошо согласуются между собой, то можно считать, что оценочное значение  $\Delta H$  будет отличаться от истинного не более чем на 5—10 ккал/моль. Значения, имеющие такую точность, вполне могут быть использованы для решения практических задач.

Таблица 21. Оценочные (числитель) и экспериментальные (знаменатель) теплоты образования некоторых соединений

Соединение	$\Delta H$ , ккал/моль	Соединение	$\Delta H$ , ккал/моль
MgS	84,5/(84,0±0,5)	BaS	105,0/(106,1±3,0)
MgSe	65,5/—	BaSe	82,6/(94,0±9,0)
MgTe	44,5/(50,0±5,0)	BaTe	64,4/—
CaS	110,0/(113,8±1,0)	ZnS	46,8/(49,0±0,5)
CaSe	77,0/(76,5±5,0)	ZnSe	35,7/(38,0±2,5)
CaTe	65,5/—	ZnTe	26,1/(28,5±0,4)
SrS	106,1/(108,2±3,0)	CdS	34,7/(35,7±0,5)
SrSe	83,2/(95,0±9,0)	CdSe	29,6/(34,6±0,5)
SiTe	59,5/—	CdTe	20,3/(24,1±0,2)

Чтобы судить о том, насколько близко совпадают вычисленные значения, рассмотрим теплоты образования соединений металлов второй группы с серой, селеном и теллуrom и сравним различные оценочные значения с экспериментальными. Такие данные приведены в табл. 21. Хорошее совпадение расчетов для гомологических рядов может иногда ввести в заблуждение, поскольку при построении кривых были использованы экспериментальные данные для этих соединений. Поскольку во всех случаях точки для исследуемых соединений хорошо ложатся на кривые (включая данные о теплотах образования окислов и соединений бериллия), можно сделать вывод, что кривые могли бы быть построены и при наличии меньшего числа данных о  $\Delta H$ .

Теоретические расчеты для гомологических рядов дают наилучшие результаты, в то время как оценки на основании изменений объема являются наименее точными. Однако это не обязательно будет соблюдаться в случае всех других соединений, поэтому при получении средних величин не следует отказываться от метода, основанного на изменении объема. Совпадение данных является хорошим. Для соединений ртути наблюдаются значительные расхождения в результатах, поэтому средние значения не могут считаться достаточно надежными. Для металлов с порядковыми номерами большими, чем у лантана, указанные методы оценки дают наименее точные данные. Возможно, что это связано с их высокой поляризацией и должно приниматься во внимание при расчетах.

## Глава IV

### ПРИМЕРЫ ПРИМЕНЕНИЯ ТЕРМОХИМИИ К РЕШЕНИЮ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ ЗАДАЧ

Продолжающиеся широкие экспериментальные исследования в области металлургической термoхимии представляют большой интерес для решения промышленных задач. Для этой цели явно недостаточно одного только сбора экспериментальных данных. Их необходимо тщательно рассматривать и критически анализировать, чтобы для каждой химической системы получить достоверные термoхимические характеристики.

В этой главе рассмотрен ряд случаев применения данных, характеризующих химическое равновесие, для решения практических задач. Каждый из выбранных примеров является обобщением многих практических ситуаций.

Информация о скоростях реакций важна не менее, чем сведения об условиях равновесия; однако проблемы кинетики могут быть решены только после рассмотрения термодинамики процессов. Реакции в реальных металлургических процессах сложнее рассмотренных ниже, однако следует отметить, что даже сложные химические превращения можно разделить на более простые, применив к ним обычные термодинамические оценки.

Относительно точности результатов таких расчетов могут возникнуть два вопроса: возможно ли прохождение химической реакции с учетом условий ее равновесия и могут ли примеси, находящиеся в количестве сотых долей процента, быть восстановлены в данных условиях? Для ответа на первый вопрос точность соответствующих данных не должна превышать несколько килокалорий. Однако может оказаться, что для ответа на второй вопрос точность имеющихся данных недостаточна; поэтому необходимо продолжать разработку методики экспериментов и измерений.

#### 1. Факторы охлаждения

При выплавке стали, особенно в случае введения добавок в ковше, изолированном от внешнего источника тепла для разливки металла с заранее определенной температурой, очень важно знать, как изменяется температура расплавленного железа при добавлении эталонного сплава.

Изменение температуры сосуда с расплавленным металлом в результате добавления эталонного сплава равно суммарному тепловому эффекту, деленному на теплоемкость образовавшегося сплава. Общий тепловой эффект состоит из количеств теплоты, необходимой для нагрева эталонного сплава от комнатной температуры до температуры сосуда, и теплоты растворения сплава в жидком железе. Удобно рассматривать суммарный тепловой эффект в три стадии: при диссоциации эталонного сплава на составляющие его компоненты, последующем нагреве элементов от комнатной температуры до температуры сосуда и их последовательном растворении в жидком железе, применяя первый закон термодинамики.

Рассмотрим, например, растворение 50 % (ат.) сплава Si—Fe в железе с получением раствора, содержащего 1 % (ат.) Si:

$$\langle \text{Fe}_{0,5}\text{Si}_{0,5} \rangle_{298\text{K}} = 0,5 \langle \text{Fe} \rangle_{298\text{K}} + 0,5 \langle \text{Si} \rangle_{298\text{K}}, \quad \Delta H_1 = + 9200 \text{ кал};$$

$$0,5 \langle \text{Fe} \rangle_{298\text{K}} = 0,5 \langle \text{Fe} \rangle_{1873\text{K}}, \quad \Delta H_2 = + 9010 \text{ кал};$$

$$0,5 \langle \text{Si} \rangle_{298\text{K}} = 0,5 \langle \text{Si} \rangle_{1873\text{K}}, \quad \Delta H_3 = + 10910 \text{ кал};$$

$$0,5 \langle \text{Fe} \rangle_{1873\text{K}} = 0,5 \langle \text{Fe} \rangle_{\{\text{Fe}_{0,99}\text{Si}_{0,01}\}_{1873\text{K}}}, \quad \Delta H_4 = - 0,25 \text{ кал};$$

$$0,5 \langle \text{Si} \rangle_{1873\text{K}} = 0,5 \langle \text{Si} \rangle_{\{\text{Fe}_{0,99}\text{Si}_{0,01}\}_{1873\text{K}}}, \quad \Delta H_5 = - 15675 \text{ кал}.$$

Суммируя, получаем:

$$\langle \text{Fe}_{0,5}\text{Si}_{0,5} \rangle_{298\text{K}} = 0,5 \langle \text{Fe} \rangle_{\{\text{Fe}_{0,99}\text{Si}_{0,01}\}_{1873\text{K}}} + \\ + 0,5 \langle \text{Si} \rangle_{\{\text{Fe}_{0,99}\text{Si}_{0,01}\}_{1873\text{K}}};$$

$$\Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 + \Delta H_4 + \Delta H_5 = + 13445 \text{ кал}.$$

Теплоемкость конечного раствора можно принять равной теплоемкости чистого железа, т. е.  $c_p = 11,0 \text{ кал}/(^{\circ}\text{C}\cdot\text{моль})$ . Поскольку положительный знак свидетельствует об эндотермическом тепловом эффекте, температура сосуда понижается. Следовательно,  $\Delta\theta = -0,02 \cdot 13445/11 = -24,4^{\circ}\text{C}$  независимо от общей массы.

Таким образом, если требуемые данные об энтальпии известны или могут быть надежно оценены, то рассчитать изменения температуры довольно просто. Последние данные для некоторых сплавов опубликованы в работе [382].

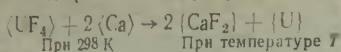
Параметры охлаждения рассчитывают для того, чтобы минимизировать отклонения от требуемой температуры разливки стали; их величина значительно влияет на качество стальных слитков. Расчет параметров охлаждения позволяет, кроме того, продлить срок службы печи, так как удается избежать во многих случаях чрезмерного нагрева расплава перед добавлением железосодержащего сплава.

## 2. Реакции алюминотермического типа

### *Получение урана восстановлением его фторида кальцием и магнием*

Многие металлы получают восстановлением соответствующих соединений металлами с высокой реакционной способностью. Эти процессы желательно проводить таким образом, чтобы теплота химической реакции была достаточной для перевода, по крайней мере, одного из продуктов реакции в жидкое состояние. В этом случае можно использовать преимущества, связанные с более простым разделением систем жидкость—жидкость и жидкость—твердое вещество. Такой процесс применяют для восстановления хлоридов переходных металлов (так называемый процесс Кролла) или для восстановления окислов этих металлов в алюминотермической реакции. Эти процессы характеризуются значительной отрицательной энергией Гиббса при всех практически используемых температурах. Приводимые ниже примеры заимствованы из работы [383].

В ходе реакции четырехфтористого урана с кальцием



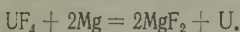
выделяется количество тепла, достаточное для увеличения температуры до величины, превышающей температуры плавления фторида кальция и урана. Максимальное повышение температуры можно оценить следующим образом. Стандартная теплота образования двух молей фторида кальция равна  $-584$  ккал, а одного моля четырехфтористого урана можно пренебречь изменением теплоты реакции с температурой, однако если температура превышает температуры плавления продуктов реакции, то необходимо прибавить их теплоты плавления. Общий тепловой эффект перехода и плавления для двух молей  $\text{CaF}_2$  равен  $16,5$  ккал, а для урана  $4,4$  ккал. Теплота, затрачиваемая на нагревание смеси:

$$\Delta H = -584 + 453,5 + 16,5 + 4,4 = -109,6 \text{ ккал.}$$

Реакционную смесь можно рассматривать как калориметр, водяной эквивалент которого может быть получен из молярных теплоемкостей продуктов. Если они неизвестны, то можно считать, что каждому атому или иону в одной из частей уравнения реакции соответствует  $7$  кал/град, что дает в данном случае  $49$  кал/град. Используя истинные значения теплоемкостей, получают среднее значение  $47$  кал/град в интервале  $300-2000$  К. Максимальное повышение температуры определяют делением получаемой теплоты, кал, на водяной эквивалент, т. е.  $\Delta\theta_{\max} = 109600/47 = 2332$  °С.

В действительности такого повышения температуры никогда не может произойти, поскольку существует теплоотвод. Его влияние зависит от скорости реакции и от качества изоляции. В рассматриваемом случае при хорошей изоляции, несомненно, будет достигнута температура кипения кальция и часть теплоты будет расходоваться на испарение избытка кальция. Ясно, что теплота реакции будет достаточной, чтобы расплавить продукты реакции, так что тяжелые слитки металлического урана будет несложно отделить от шлака.

Этого не происходит, когда в аналогичной реакции в качестве восстановителя применяют магний. Можно повторить приведенный выше расчет для реакции



Теплота образования фторида магния  $266$  ккал/моль, температура плавления  $1263$  °С, а теплота плавления  $13,9$  ккал/моль. Суммарная теплота, расходуемая на нагрев и плавление продуктов, составляет  $\Delta H = -532 + 453,5 + 27,8 + 4,4 = -46,3$  ккал. Среднее значение молярной теплоты продуктов равно  $48$  кал/град в интервале  $500-1750$  К, а оценочная величина, которую мы используем здесь, равна  $49$  кал/град. Следовательно, максимальное повышение температуры  $\Delta\theta_{\max} = 46300/49 = 945$  °С. Этого, очевидно, недостаточно для того, чтобы нагреть реакционную смесь до температуры, превышающей температуры плавления фторида магния и урана. Поскольку желательно иметь температуры порядка  $1500$  °С, необходим предварительный нагрев реагентов примерно до  $600$  °С. Другим способом могло бы явиться применение вспомогательного вентилятора, однако этот способ не применяется в связи с опасностью загрязнения. Харпер и Вильямс [384], действительно, разработали удовлетворительный метод восстановления фторида урана магнием, основанный на предварительном нагреве. Поскольку в ходе реакции происходит потеря тепла вследствие излучения и теплопередачи, более тщательные расчеты повышения температуры в реакциях такого типа не имеют большого смысла.

#### *Получение марганца и хрома с помощью алюминотермических процессов*

В процессе алюминотермического восстановления марганца одним из параметров, находящимся под контролем оператора, является начальная степень окисления металла. В пиролюзитной руде марганец четырехвалентен, однако там присутствуют и низшие оксиды:  $\text{MnO}$ ,  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  и  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ . Теплоты образования



оксидов  $-\Delta H^\circ$  составляют: 92 ккал/моль для  $Mn + 0,5O_2 = MnO$ , 331,40 ккал/моль для  $3Mn + 2O_2 = Mn_3O_4$ , 228,7 ккал/моль для  $2Mn + 1,5O_2 = Mn_2O_3$  и 124300 ккал/моль для  $Mn + O_2 = MnO_2$ .

Используя значение  $-\Delta H^\circ = 400$  ккал/моль теплоты образования окиси алюминия, согласно реакции  $2Al + 1,5 O_2 = Al_2O_3$ , можно рассчитать теплоту восстановления каждого из оксидов алюминием.

В ходе процесса температура нагрева продуктов должна достигать  $\sim 2000^\circ C$ . Следовательно, нужно вычислить количество теплоты, необходимое для нагрева до этой температуры металлического марганца и окиси алюминия, находящихся при комнатной температуре. Результаты этих расчетов, в которых использованы табличные данные, для марганца  $H_{2300}^\circ - H_{298}^\circ = 24$  ккал/моль, а для оксида алюминия  $H_{2300}^\circ - H_{298}^\circ = 85$  ккал/моль.

При высшей температуре окись алюминия находится в жидком состоянии. Ниже приведены величины теплоты, необходимой для нагрева продуктов до 2300 К и выделяемой для трех оксидов в расчете на моль образующегося оксида алюминия (чем ниже отношение содержаний марганца и алюминия, тем дороже процесс):

Оксид	MnO	Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	MnO <sub>2</sub>
Теплота, ккал:			
требуемая	157	139	121
выделяемая при образовании моля:			
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	124	152	214
Mn/Al	1,5	1,125	0,75

Отсюда можно видеть, что стационарный процесс будет протекать в том случае, когда отношение содержаний марганца и кислорода в применяемом оксиде будет промежуточным между соответствующими отношениями в MnO и Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Следует заметить, что восстановление MnO<sub>2</sub>, вероятно, будет протекать очень быстро и иметь взрывной характер вследствие большого количества избыточной теплоты.

На практике также будут иметься потери тепла, которые не учитываются в приведенных расчетах. Приблизительные величины этих потерь можно определить по рассмотрении реакции алюминотермического восстановления оксида трехвалентного хрома.

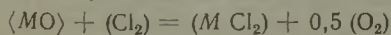
Изменение стандартной теплоты реакции



равно  $\Delta H^\circ = -130$  ккал. Теплота, необходимая для нагрева продуктов реакции от комнатной температуры до 2300 К, составляет 129 ккал. Таким образом, выделяемая теплота эквивалентна требуемой теплоте, а если отсутствуют потери тепла, то может быть осуществлена реакция восстановления. Однако на практике обычно проводят предварительный нагрев до  $\sim 550^\circ C$  смеси оксидов хрома и алюминия перед загрузкой в алюминотермический тигель. Необходимая для такого нагрева теплота составляет около 25 ккал/моль Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, следовательно, эта величина близка к величине потерь теплоты в ходе реакции за счет излучения и теплопередачи.

### 3. Хлорирование оксидов металлов

Первой и важной стадией процесса выделения ряда металлов, таких как цирконий, ванадий и титан, является хлорирование оксидов, в виде которых эти металлы встречаются в природе. Из уравнения хлорирования



и соответствующей константы равновесия

$$K = p_{MCl_2} p_{O_2}^{1/2} / (a_{MO} p_{Cl_2})$$

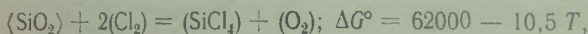
можно видеть, что эффективность хлорирования можно увеличить путем уменьшения кислородного потенциала [385]. В промышленности это обычно достигают брикетированием оксида с углеродом. Величина  $p_{O_2}$ , входящая в приведенную

выше формулу, будет равна равновесному давлению кислорода в системе C—CO при  $t \approx 800^\circ\text{C}$  и близкой к соответствующей величине в системе C—CO<sub>2</sub> при  $t \approx 600^\circ\text{C}$ . Автором работы [386] предложено принять эту величину за кислородный потенциал, имеющийся в доменной печи.

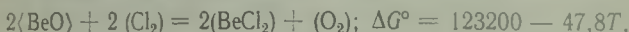
Используя сведения об энергиях Гиббса, можно показать, что хлорирование всех важных оксидов металлов протекает практически полностью в условиях обычного промышленного процесса при 500—1000 °C.

Интересной проблемой является выбор нереакционно-способного футеровочного материала для реактора хлорирования. В большинстве случаев с успехом можно применить оксид кремния, однако при хлорировании оксида бериллия, в котором образуется газообразный хлорид бериллия, необходимо применять графит. Возможность взаимодействия SiO<sub>2</sub> с BeCl<sub>2</sub> демонстрируется следующим расчетом.

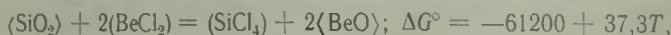
Для хлорирования кристобаллита



а для хлорирования оксида бериллия

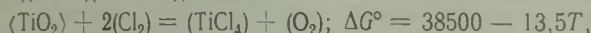


Комбинируя эти два выражения, получаем уравнение реакции SiO<sub>2</sub> с парами BeCl<sub>2</sub>:

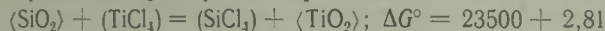


для которой характерно отрицательное значение изменения стандартной энергии Гиббса в той области температур, которая применяется в промышленных процессах.

Однако для оксида титана



а для реакции SiO<sub>2</sub> с парами TiCl<sub>4</sub>



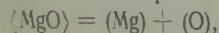
изменение стандартной энергии Гиббса положительно в том же интервале температур.

Следовательно, можно сделать вывод, что в установке для хлорирования TiO<sub>2</sub> футеровка из оксида кремния не будет вступать в химические реакции, если не учитывать возможность непосредственного взаимодействия хлора с футеровкой, в то время как при хлорировании оксида бериллия применять футеровку из оксида кремния нельзя.

#### 4. Свободное испарение оксида в вакууме

В тех случаях, когда керамические изделия применяют в качестве технологического материала в высокотемпературных вакуумных печах, большое значение имеет определение уменьшения их массы и размеров, происходящих в результате испарения керамики при высоких температурах. Соответствующие скорости можно рассчитать в предположении, что равновесное давление пара проявляется в условиях свободного испарения. Это означает, что коэффициент испарения для рассматриваемого материала принимается равным единице. В качестве примера определено уменьшение массы оксида магния при 2000 К в вакууме, где остаточные газы не препятствуют испарению твердого вещества.

Механизм испарения оксида магния описывается уравнением



а изменение энергии Гиббса для этого процесса можно определить по ее значениям для образования MgO при 298 К, термическим данным для оксида вплоть до 2000 К и величинам энергии Гиббса для испарения магния и диссоциации кислорода. При этом получаем упрощенную формулу расчета  $\Delta G$ , приходящейся на моль оксида:

$$\Delta G^\circ = 240800 - 67,4 T, \quad K = p_{\text{Mg}} p_{\text{O}} a_{\text{MgO}}.$$

Для поддержания постоянного стехиометрического состава твердого оксида магния в единицу времени поверхность должно покидать равное число атомов магния  $n_{Mg}$  и атомов кислорода  $n_O$ . Поэтому массы  $M$  элементов, покидающих поверхность, будут пропорциональны их атомным массам  $m$ :

$$n_{Mg} n_O = (m_{Mg}/M_{Mg})(M_O/m_O) = 1.$$

Масса каждого из компонентов, в частности магния, покидающих единицу поверхности в единицу времени, описывается уравнением Кнудсена:

$$m_{Mg} = 44,4 p_{Mg} \sqrt{M_{Mg}/T}.$$

Следовательно:

$$n_{Mg} n_O = (p_{Mg}/p_O) \sqrt{M_O/M_{Mg}} = 1,$$

$$p_O = p_{Mg} \sqrt{M_O/M_{Mg}}.$$

Подставляя в выражение константы равновесия, получаем:  $K = 0,81 p_{Mg}^2 = 3,98 \cdot 10^{-13}$  при 2000 К и  $p_{Mg} = 0,7$  мкат. Потеря массы на единицу площади твердого вещества составляет:

$$\begin{aligned} \sum m &= m_{Mg} + m_O = 44,4 (p_{Mg}/\sqrt{T}) [\sqrt{M_{Mg}} + 0,81 \sqrt{M_O}] = \\ &= 5,67 \text{ мкг/см}^2 \end{aligned}$$

Может также испаряться и молекулярный кислород. Изменение энергии Гиббса, кал, для процесса



будет равно

$$\Delta G^\circ = 181600 + 7,37T \lg T - 75,7 T,$$

что при 2000 К приводит к

$$\Delta G^\circ = 78850 = -9150 (\lg p_{Mg} + 0,5 \lg p_{O_2}).$$

Как следует из вышесказанного, соотношение между  $p_{Mg}$  и  $p_{O_2}$  таково, что отношение потерь масс равно 2 : 1, а стехиометрия оксида остается постоянной. Следовательно:

$$p_{Mg} = 2p_{O_2} \sqrt{M_{Mg}/M_{O_2}} = 1,74 p_{O_2},$$

поэтому  $p_{Mg} = 2,14$  мкат, а  $p_{O_2} = 1,23$  мкат при 2000 К.

В условиях равновесия испарение MgO с образованием паров магния и молекул  $O_2$  несколько предпочтительнее, чем выделение атомарного кислорода. Согласно Кнудсену истинное отношение парциальных давлений атомарного кислорода к молекулярному в условиях равновесия при 2000 К равно

$$p_O/p_{O_2} = 0,568/1,23 = 0,46.$$

Однако в условиях свободного испарения, очевидно, более вероятной будет менее затрудненная десорбция атомов кислорода.

## 5. Восстановление оксида магния кремнием

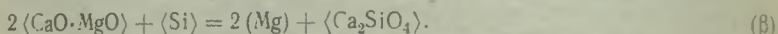
Магний, так же как и алюминий, обычно получают электролизом расплавов солей. Поскольку непосредственное нагревание более экономично, чем электронагрев, любой термический метод восстановления представляет значительный интерес для металлургии.

7) поскольку оксид магния восстанавливается кремнием, то при восстановлении оксида магния кремнием выделяется атомарный кислород.

В качестве восстановителя для оксида магния был предложен кремний<sup>1</sup>. Давление паров магния в смесях ферросилиция с оксидом магния или с прокаленным доломитом изучалось в работах [387—389]. Полученные данные можно проверить путем вычислений. Для этого прежде необходимо написать уравнение химической реакции восстановления. Шнайдер и Гессе [387] методами рентгеноструктурного анализа установили, что при восстановлении оксида образуется ортосиликат магния:



В тех случаях, когда вместо оксида магния применяют прокаленный доломит, основным продуктом реакции восстановления является ортосиликат кальция:



Справедливость этого уравнения можно подтвердить сравнением константы равновесия, которая равна давлению паров магния, с найденным экспериментально давлением паров магния.

Для образования ортосиликата кальция из составляющих оксидов



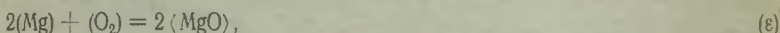
значение свободной энергии Гиббса (см. Приложение 5)

$$\Delta G_{\gamma}^{\circ} = -30\,200 - 1,2T.$$

Данные об энергии Гиббса для образования кварца и оксида магния также берутся из приложения 5:



$$\Delta G_{\delta}^{\circ} = -217\,400 - 3,0T \lg T + 52,22T,$$



$$\Delta G_{\epsilon}^{\circ} = -363\,200 - 14,74T \lg T + 151,4T.$$

Можно принять, что величина свободной энергии образования прокаленного доломита из составляющих оксидов



является настолько малой, что ею можно пренебречь. Если вычесть сумму уравнений (ε) и (η) из суммы уравнения (γ) и (δ), то получим уравнение (β). Аналогично сумма

$$\Delta G_{\beta}^{\circ} = \Delta G_{\gamma}^{\circ} + \Delta G_{\delta}^{\circ} - \Delta G_{\epsilon}^{\circ} - \Delta G_{\eta}^{\circ}$$

дает значение свободной энергии реакции (β). Отсюда

$$\Delta G_{\beta} = 115600 + 11,74T \lg T - 100,38T.$$

Пользуясь этим уравнением, давление, мм рт. ст., паров магния вычисляют из следующего соотношения:

$$\lg p_{\text{Mg}} = -\Delta G_{\beta}^{\circ} / (2 \cdot 4,574T) + 2,88.$$

Кривая, выражающая зависимость между давлением паров магния и температурой, показана на рис. 106. Расчетные величины хорошо согласуются с данными [388] и удовлетворительно — с данными [389], экспериментально полученными для равновесной смеси прокаленного доломита с кремнием. Следовательно, уравнение (β) правильно описывает механизм химической реакции.

<sup>1</sup> Bleecker W. F., Morrison A. P., 1311, 378, 379 (1919); Grosvenor W. M., A. P. 1239, 178 (1916); Gire G. Touquet R., F. P. 733, 294 (1931); 750, 977 (1932); В. Р. 382, 899 (1932); [357a, 357b].

Изменения, внесенные в диаграмму (см. рис. 106), связаны с тем, что в принятой ранее величине теплоты образования оксида кремния была обнаружена ошибка, составляющая  $\sim 7$  ккал. В результате исправлений, сделанных Чипменом [390], были определены новые значения  $\Delta H_f^\circ(\text{SiO}_2)$ .

В процессе исследования выясняется, что довольно многие термодимические данные определены со значительными ошибками. Приведенный пример демонстрирует большую важность надежности измерений, а также необходимость критического подхода к их результатам даже при использовании уже давно установленных значений.

## 6. Перенос карбида кремния в газовой фазе

Реакции переноса с участием летучих галогенидов имеют важное значение для очистки металлов, таких как цирконий (процесс ван Аркеля), а также для образования покрытий и роста монокристаллов в газовой фазе. Общими для этих процессов является образование и последующее разложение газообразных галогенидов в системе, обладающей температурным градиентом. В ряде случаев газообразные соединения разлагаются при высоких температурах, а иногда разложение происходит и при более низких температурах.

Процесс ван Аркеля основан на образовании иодида циркония  $\text{ZrI}_4$  при низких температурах,  $\sim 600^\circ\text{C}$ , из паров иода и неочищенного циркония и последующем разложении тетраиодида при повышенных температурах,  $\sim 1400^\circ\text{C}$ , с образованием циркония высокой чистоты.

В процессе Гросса алюминиевый сплав реагирует с газообразным хлоридом алюминия  $\text{AlCl}_3$  с образованием моногалогенида  $\text{AlCl}$  при  $\sim 1200^\circ\text{C}$ , содержание  $\text{AlCl}$  затем уменьшается при более низкой температуре,  $\sim 700^\circ\text{C}$ , вследствие образования чистого металла и регенерации  $\text{AlCl}_3$ , которую можно использовать повторно.

Одним из критериев возможности успешного осуществления реакции переноса в газовой фазе является, очевидно, существенная зависимость константы равновесия от температурного градиента. Парциальное давление переносимых частиц должно быть достаточно большим, чтобы обеспечить удовлетворительную скорость переноса. Поскольку скорость переноса металла в газовой фазе можно увеличить в результате образования летучего галогенида по сравнению со скоростью испарения чистого металла, упомянутый процесс иногда называют каталитической дистилляцией.

Изменение константы равновесия образования летучего галогенида с температурой зависит главным образом от изменения энтропии реакции, а последняя в свою очередь связана с изменением числа газообразных молекул в ходе газовой реакции переноса. Следовательно, для переноса металла желательны наибольшие из возможных изменений валентности при образовании или разложении газообразных частиц. Величина константы равновесия образования соединения должна быть относительно близкой к единице для того, чтобы изменение энтропии приводило к возможно большему эффекту. Это положение иллюстрируется в обзоре термодинамических параметров реакций переноса в газовой фазе [391]. Константа равновесия реакции  $\langle X \rangle + (Y_2) \rightarrow (XY_2)$  будет изменяться с температурой в соответствии с уравнением Вант-Гоффа:

$$d \ln K/d(1/T) = -\Delta H^\circ/R.$$

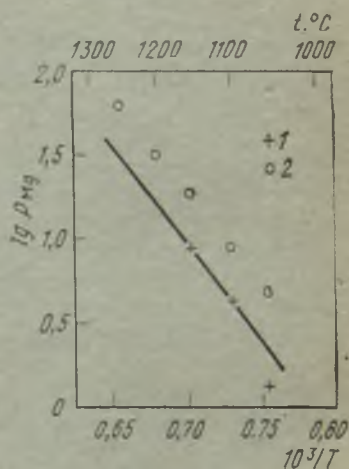


Рис. 106. Давления паров магния при восстановлении кальцинированного доломита кремнием: 1 — по данным [368]; 2 — по данным [388] (прямая линия — расчетная)

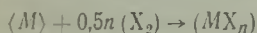
Очевидно, что реакция, для которой  $\Delta H^\circ$  равно нулю, не представляет интереса при рассмотрении переноса в газовой фазе.

Ниже представлены величины  $p_{XY_2}$  для суммарного давления  $(p_{Y_2} + p_{XY_2}) = 1$  ат при отклонении  $K$  от  $10^{-5}$  до  $10^5$  вследствие изменения температуры, а также величины отклонения каждого значения  $p_{XY_2}$  от равновесного  $p_{XY_2}^\circ$ , соответствующего  $K = 1$ :

$K$ . . . . .	$10^{-5}$	$10^{-4}$	$10^{-3}$	$10^{-2}$	$10^{-1}$	1
$p_{XY_2}^\circ$ , ат . . . . .	$9,1 \cdot 10^{-6}$	$9,1 \cdot 10^{-5}$	$9,1 \cdot 10^{-4}$	$9,1 \cdot 10^{-3}$	$9,1 \cdot 10^{-2}$	0,5
$p_{XY_2}^\circ - p_{XY_2}$ , ат . . . . .	0,49999	0,4999	0,499	0,49	0,41	0,0
$K$ . . . . .	10	$10^2$	$10^3$	$10^4$	$10^5$	
$p_{XY_2}$ , ат . . . . .	0,91	0,99	0,999	0,9999	0,99999	
$p_{XY_2} - p_{XY_2}^\circ$ , ат . . . . .	0,41	0,49	0,499	0,4999	0,49999	

Из приведенных данных следует, что величины изменения  $p_{XY_2}$  максимальны при  $K \approx 1$ . При очень больших или очень малых  $K$  даже изменение этой величины на порядок приводит к очень малым изменениям  $p_{XY_2}$ . Поэтому, хотя большие величины  $\Delta H^\circ$  приводят к большому температурному коэффициенту для  $K$ , их влияние будет компенсироваться значительным изменением энтропии с тем же знаком, и в идеальном случае величина  $K$  должна быть близка к единице в тех температурных областях, которые применяются на практике.

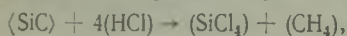
В той же самой работе был сделан вывод, что в случае большого числа галогенидов металлов для общей реакции в газовой фазе



изменения энтропии являются, как этого и следовало ожидать, примерно постоянными для данной величины  $n$ , однако изменение теплоты образования бромида металла было на 23 ккал/моль, а для иодида примерно на 55 ккал/моль менее отрицательным, чем изменение теплоты для соответствующего хлорида. Таким образом, если было установлено, что реакция данного хлорида имеет слишком большое отрицательное значение изменения теплоты для того, чтобы константа равновесия была близкой к единице в некотором используемом интервале температур, то для бромида и тем более для иодида это будет наблюдаться при еще более низких температурах, если величина  $\Delta H^\circ$  не станет слишком близкой к нулю по упомянутым выше причинам.

При рассмотрении процесса переноса не отдельного элемента, а соединения (карбида кремния) следует руководствоваться теми же принципами. В этом случае, однако, необходимо использовать газофазную реакцию переноса, которая обеспечит эффективный перенос не только кремния в виде какого-либо тетрагалогенида, но также и углерода. Очевидно, для этого не может быть применен чистый галоген, поскольку углерод обладает значительно более низким средством к галогенам, чем кремний, при температурах достижения равновесия [392].

Если использовать HCl как источник хлора, то парциальное давление образующегося  $SiCl_4$  будет значительно понижено, поскольку водород и кремний имеют сопоставимые величины средства к хлору. Водород, который вытесняется при образовании  $SiCl_4$ , может взаимодействовать с углеродом, образуя метан. Метан является подходящим газом для переноса углерода. Учитывая низкую стабильность силана ( $SiH_4$ ) по сравнению с метаном и с галогенидами кремния, можно предположить, что реакция переноса SiC будет, вероятно, такой:



$$\Delta G^\circ = -72000 + 60,1T, \lg K = 15738/T - 13,14.$$

Значительное уменьшение потенциала хлора вследствие введения водорода в систему приводит к уменьшению парциального давления газообразного  $SiCl_4$ , которое становится сравнимым с парциальным давлением  $CH_4$ , являющегося переносчиком углерода. Отношение  $CH_4/H_2$ , при котором достигается равновесие, равно единице при  $500^\circ C$  и 0,03 при  $950^\circ C$ , а константа равновесия газофазной

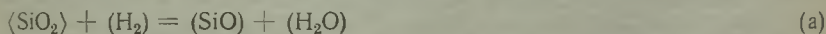
реакции переноса изменяется примерно от  $10^{-7}$  до 0,5 в том же температурном интервале. С точки зрения описанных выше критериев для переноса в газовой фазе указанная реакция является удовлетворительной. Величина константы равновесия становится равной единице при  $925^\circ\text{C}$ .

## 7. Оценка термодимических параметров

Стандартные значения для монооксида кремния<sup>1</sup>. Довольно часто можно найти данные нескольких независимых измерений характеристик какого-либо определенного вещества. Совместное рассмотрение этих данных дает возможность более или менее точно оценить стандартные значения термодимических величин. К сожалению, некоторые авторы иногда не обращают внимания на результаты, полученные коллегами, даже если и указывают их сочинения в библиографических списках. Полученные таким образом результаты необходимо уточнить, с учетом всей имеющейся информации. Особенно это относится к данным измерений параметров равновесия. Авторы часто не учитывают того, что температурные коэффициенты, от которых зависят величины теплоты и энтропии, редко надежны и точны, несмотря на высокую тщательность при проведении измерений. При использовании экспериментальных величин энергии Гиббса совместно с оценочными значениями энтальпии обеспечивается большая надежность, чем при определении энтропий из значений температурных коэффициентов.

Для иллюстрации того, как следует использовать имеющуюся информацию, оценим термодимические свойства монооксида кремния, суммировав информацию о них и введя с помощью уравнения (29а) равновесные давления в уравнения для энергии Гиббса.

Равновесие



было изучено методом транспортирования Томбсом и Велчем [393] в интервале ( $1228\text{--}1653^\circ\text{C}$ ), Грубе и Шпайделем [394] для температур  $1200\text{--}1500^\circ\text{C}$ , Рэмстедом и Ричардсоном [395] в диапазоне  $1425\text{--}1600^\circ\text{C}$ ; полученные результаты представлены соответственно следующими уравнениями:

$$\Delta G_a^\circ = 78\,200 - 21,0T \text{ при } 1710\text{K}, \quad (\alpha)$$

$$\Delta G_a^\circ = 112\,000 - 35,5T \text{ при } 1620\text{K}, \quad (\beta)$$

$$\Delta G_a^\circ = 127\,100 - 45,07T \text{ при } 1800\text{K}. \quad (\gamma)$$

Давления SiO над смесями кремния и его оксида (предположительное в виде кристобалита) были измерены при  $1300\text{--}1647^\circ\text{C}$  [393],  $1237\text{--}1485^\circ\text{C}$  методом погружения [395], а также методом Кнудсена [396] при  $1050\text{--}1250^\circ\text{C}$ . Согласно [393]

$$\Delta G^\circ = 58550 - 25,45T \quad (\delta)$$

на моль SiO. Поскольку кремний является жидкостью при большинстве температур, применявшихся упомянутыми авторами, то к уравнению (δ) необходимо прибавить энергию Гиббса плавления кремния, чтобы получить соответствующее уравнение энергии Гиббса для твердого кремния, согласно уравнению

$$0,5 \langle \text{SiO}_2 \rangle_{\text{кр}} + 0,5 \langle \text{Si} \rangle = (\text{SiO}). \quad (\delta)$$

Используя величины энергии Гиббса образования водяного пара и кристобалита, приведенные в Приложении 6, экспериментальные энергии Гиббса реакции (α) можно перевести в соответствующие энергии Гиббса реакции (δ). Таким

<sup>1</sup> Новые результаты [397] исследования равновесия  $\langle \text{Si} \rangle + \langle \text{SiO}_2 \rangle = 2 \langle \text{SiO} \rangle$  не использовались при оценке, однако они хорошо согласуются с полученными оценочными значениями.

образом получают следующие шесть экспериментальных двучленных уравнений для энергии Гиббса реакции:

$$\Delta G_6^\circ = 64\,600 - 29,05T \text{ (при } 1750 \text{ К, согласно (б) и [393]),} \quad (\varepsilon)$$

$$\Delta G_6^\circ = 77\,000 - 37,1T \text{ (при } 1420 \text{ К),} \quad (\zeta)$$

$$\Delta G_6^\circ = 81\,460 - 38,62T \text{ (при } 1600 \text{ К, согласно [396]),} \quad (\eta)$$

$$\Delta G_6^\circ = 29\,300 - 13,35T \text{ (при } 1710 \text{ К, согласно } (\alpha) \text{ и [393]),} \quad (\theta)$$

$$\Delta G_6^\circ = 63\,100 - 27,85T \text{ (при } 1620 \text{ К, согласно [394]),} \quad (\kappa)$$

$$\Delta G_6^\circ = 78\,200 - 37,42T \text{ (при } 1800 \text{ К, согласно [395]).} \quad (\lambda)$$

Гельд и Кочнев [398] сообщили о получении аморфного монооксида кремния в результате нагрева однородной смеси диоксида кремния и кремния при 1250—1350 °С. Их результаты оказались весьма неожиданными. Однако можно воспользоваться этими данными о давлении паров монооксида кремния в указанном интервале температур. Согласно [398] при 1300 К для реакции



$$\Delta G_6^\circ = 76\,020 - 33,57T. \quad (\mu)$$

Для SiO известны и некоторые другие термодимические величины. Вартенберг [399] определил теплоты растворения кремния и аморфного монооксида кремния в процессе сублимации смеси  $\langle \text{SiO}_2 \rangle + \langle \text{Si} \rangle$  и конденсации при 900 °С (в качестве растворителя использовалась плавиковая кислота). На основании его данных для реакции



получена величина теплоты образования аморфной монооксида кремния

$$\Delta H_{\text{обр}}^\circ = -106\,500 \pm 5000.$$

Из спектроскопических данных Келли рассчитал стандартную энтропию газобразного монооксида кремния, равную 50,55 кал/(К·моль), а Зингль [400] вычислил теплоту реакции



оказавшуюся равной  $\Delta H \approx -170$  ккал.

Вся эта информация будет использована для оценки.

Прежде всего небезынтересно сравнить энтропийные члены уравнений от (е) до (л), приведя их к нормальной температуре 25 °С и рассчитав стандартную энтропию (SiO). Для этого необходимо определить величину  $\Delta C_p$  для реакции (б). Значение молярной теплоемкости для (SiO)<sub>г</sub> принято средним между соответствующими значениями для (CO) и (S<sub>2</sub>). Молярные теплоемкости (Si) и (SiO<sub>2</sub>) известны, и из Приложения 3 взято среднее значение  $\Delta C_p = -2,8$ . Неточность в этой величине вряд ли приведет к значительным ошибкам при проведении данного расчета. Стандартная энтропия (SiO) может быть получена из соотношения

$$S_{\langle \text{SiO} \rangle} = 0,5S_{\langle \text{SiO}_2 \rangle} + 0,5S_{\langle \text{Si} \rangle} + \Delta S_{298},$$

где

$$\Delta S_{298} = \Delta S_6^\circ - \Delta C_p \ln T + \Delta C_p \ln T_{298}.$$

Следовательно, если  $\Delta C_p = -2,8$ , то

$$S_{\langle \text{SiO} \rangle} = \Delta S_6^\circ + 6,45 \lg T - 8,6,$$



где  $\Delta S_{\text{в}}$  представляет собой отрицательный член, содержащий  $T$  в уравнениях от (е) до (л). Были получены следующие значения  $S_{(\text{SiO})}$  при 25 °C: 41,4 для (е); 48,85 для (з); 50,7 для (η); 25,55 для (θ); 39,85 для (κ); 49,8 для (λ).

Такое сравнение ясно демонстрирует, как мало следует доверять данным, основанным на значениях температурных коэффициентов. Наиболее надежным значением стандартной энтропии является, по-видимому, величина, приведенная Келли: 50,55. Значение  $S_{(\text{SiO})} = 51,0$  хорошо согласуется с величиной, полученной из спектроскопических измерений. Авторы совершенно очевидно склоняются к использованию оценочных величин энтропии вместо величин, полученных при измерениях равновесий в тех случаях, когда не имеется данных калориметрических или спектроскопических измерений. Использование оценочных данных рекомендуется по меньшей мере для проверки величин, входящих в выражение энтропии, определяемых экспериментально; это позволит избавить от ненужной работы самих исследователей, а также тех, кто будет использовать их данные впоследствии.

Следует заметить, что хорошее соответствие между оценочной величиной и экспериментальными данными Келли, Рэмстеда и Ричарсона, Шефера и Хёрриле также указывает на то, что SiO является молекулярным газом.

Значение энтропии 50,55 теперь можно использовать для расчета энтропий реакции (б) при различных средних температурах измерения, проведя описанную выше процедуру в обратном порядке. Другими словами, оценка с помощью третьего начала термодинамики должна в принципе быть более предпочтительной, чем оценка с помощью второго начала. Комбинируя полученные значения  $\Delta S_{\text{б}}$  с экспериментальными величинами  $\Delta G_{\text{б}}$  при той же температуре, можно рассчитать значения  $\Delta H_{\text{б}}$  и вычислить стандартную теплоту реакции из соотношения

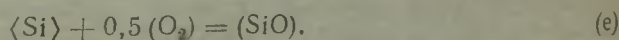
$$\Delta H_{298} = \Delta H_{\text{б}} - \Delta C_p T = \Delta H_{\text{б}} + 2,8T.$$

Результаты будут следующими:

Уравнение . . . . .	(е)	(з)	(η)	(θ)	(κ)	(λ)
$T, \text{ K}$ . . . . .	1750	1420	1600	1710	1620	1800
$\Delta S_{\text{б}}^{\circ}, \text{ ккал}/(\text{моль} \cdot \text{K})$ . . . . .	38,2	38,8	38,47	38,35	38,45	38,15
$\Delta G_{\text{б}}^{\circ}, \text{ ккал}/\text{моль}$ . . . . .	13,75	24,30	19,60	6,45	17,95	10,80
$\Delta H_{\text{б}}^{\circ}, \text{ ккал}/\text{моль}$ . . . . .	80,55	79,45	81,15	72,00	80,30	79,50
$\Delta H_{298}^{\circ}, \text{ ккал}/\text{моль}$ . . . . .	85,45	83,40	85,65	76,80	84,85	84,55

Из сравнения величин  $\Delta H_{298}$  видно, что расхождение между данными разных авторов является не таким большим, как это казалось при сопоставлении исходных уравнений. Средняя величина без учета (θ) равна  $\Delta H_{298} = 84,8$  ккал.

Из этих данных о теплоте реакции (б) и о теплоте образования кристобалита находим стандартную теплоту образования  $\Delta H_{298} = -23,2 \pm 2$  ккал газообразного монооксида согласно реакции



По спектроскопическим данным Зинтля о теплоте реакции (г), данным о теплоте диссоциации кислорода и сублимации кремния можно получить приближенную величину  $\Delta H_f = -23,5$  ккал, однако, поскольку ошибка должна быть довольно большой, очень хорошее совпадение с величиной, получаемой согласно третьему началу термодинамики, является, очевидно, случайным. Однако это может служить подтверждением правильности данного метода оценки.

Теперь можно вернуться к реакции испарения (в). Теплота испарения получается из данных о теплотах образования газообразного и аморфного монооксидов:

$$L_{298, \text{в}} = 83300 \pm 7000.$$

Необходимо оценить энтропию аморфной {SiO}. Для гипотетически кристаллического вещества (с учетом табл. 14)  $S_{(\text{SiO})} = 8,6$ ; для энтропии плавления можно ожидать значения  $\sim 5$  кал/К (см. табл. 13), однако в соответствии с известными данными величина энтропии плавления для переходов твердое тело — аморф-

ное вещество предполагается в два раза меньшей. В этом случае энтропия испарения при 25 °С равна

$$S_{298,8} = 39,45 \pm 2,0.$$

Следовательно, при 298 К  $\Delta G_{II}^{\circ} = 83300 - 39,45 T$ . Поскольку  $\Delta G_6^{\circ} = 84800 - 43,2 T$ , то для реакции



$$\Delta G_{\text{д}}^{\circ} = \Delta G_{\text{в}}^{\circ} - \Delta G_6^{\circ} = -1500 + 3,75 T.$$

Известно, что при переходе кристобалита в стеклообразный оксид кремния согласно реакции



при комнатной температуре

$$\Delta G_{\text{з}}^{\circ} = 700 - 0,55 T.$$

Тогда для реакции



$$\Delta G_{\text{и}}^{\circ} = \Delta G_{\text{ж}}^{\circ} - \Delta G_6^{\circ} + \Delta G_{\text{з}}^{\circ} = -800 + 3,2 T.$$

$\Delta c_p$ , вероятно, пренебрежимо мала и уравнение для  $\Delta G_{\text{и}}^{\circ}$  можно использовать при любой температуре. Если  $\Delta G_{\text{и}}^{\circ} = -800 + 3,2 T$ , то аморфный монооксид кремния будет устойчив по сравнению с кремнием и оксидом кремния при любой температуре  $> 250$  К. Это противоречит выводам ряда авторов о том, что равновесие реакции (и) сдвинуто вправо при 1000—1150 °С. Однако величина  $\Delta G_{\text{и}}^{\circ}$  близка к ожидаемой ( $\pm 1,5$  кал/град). Возможно, что утверждение Гельда и Кочнева правильно, и реакция (и) сдвинута влево при 1250—1350 °С. Если  $\Delta G_{\text{и}}^{\circ} = 0$  примерно при 1150—1200 °С, то

$$\Delta G_{\text{и}}^{\circ} \approx -4600 + 3,2 T.$$

Это должно означать, что теплота образования  $\{\text{SiO}\}_{\text{ам}}$  составляет  $-102,7$  ккал (но возможно, и  $-106,5$  ккал). Эти величины находятся в пределах экспериментальной ошибки и получены Вартенбергом.

Вследствие такого изменения энергия Гиббса испарения  $\{\text{SiO}\}_{\text{ам}}$  становится равной

$$\Delta G_{298,8} = 79500 - 39,45 T.$$

Изменение молярной теплоемкости этой реакции может быть оценено как  $\Delta c_p = -5,5$ . Можно получить полное уравнение для энергии Гиббса

$$\Delta G_{\text{в}} = 81200 + 12,65 T \lg T - 76,25 T,$$

соответствующее уравнению для давления, мм рт. ст., паров:

$$\lg p_{\text{SiO}} = -17750 T^{-1} - 2,77 \lg T + 19,55.$$

Величина  $\Delta G_{\text{в}} = 0$  при  $\sim 2430$  К — нормальной температуре кипения, а теплота испарения при этой температуре равна

$$L_{\text{исп}} = 81200 - 5,5 T = 67800 \text{ кал.}$$

Энтропия испарения составляет, следовательно, 27,9 кал/град, что можно считать вполне приемлемым.

При средней температуре измерений 1300 К величина  $\Delta G_{\text{в}}$  будет равна 33,3 ккал, тогда как Гельд и Кочнев оценивали ее в 32,5 ккал. Соответствующее значение для  $\Delta G_6$  равно 28,65 ккал. Вполне вероятно, что Гельд и Кочнев действительно имели дело с конденсированным состоянием монооксида кремния, однако различия в свободных энергиях двух упомянутых реакций слишком малы для того, чтобы можно было прийти к определенному заключению, особенно учитывая выводы Вартенберга и других авторов о том, что  $\{\text{SiO}\}$  нестабильна при  $\sim 1100$  °С.

Мы пытались показать, что полное использование всей имеющейся информации позволяет получать значительно более надежные стандартные характеристики веществ, чем при использовании отдельных серий измерений. Однако необходимо критическое рассмотрение полученных результатов и пересмотр их при появлении новых литературных данных.

Суммируем результаты, полученные из рассмотрения всех имеющихся данных.

Термохимические свойства монооксида кремния газообразного:  $\Delta H_{298}^{\circ} = -23200 \pm 2000$  кал/моль,  $S_{298} = 50,55 \pm 0,1$  кал/(моль·К); аморфного:  $\Delta H_{298} = 102700 \pm 5000$  кал/моль,  $S_{298} = 11,1 \pm 1,5$  кал/(моль·К);  $L_{298}^{\text{исп}} = 79500 \pm 6000$  кал/моль,  $L_{T_{\text{кип}}}^{\text{исп}} = 67850 \pm 6000$  кал/моль,  $T_{\text{кип}} = 2433$  К.

Оценка параметров системы, образующей раствор в широком интервале концентраций. В настоящем разделе будет проведена оценка термодинамических свойств, включая фазовые границы, систем, характеризующихся наличием значительных областей растворимости. Для этой цели была выбрана система Cr—Ni [401]. Принятая диаграмма равновесия приведена на рис. 107.

При оценке экспериментальных данных основное внимание должно уделяться их согласованности, а не абсолютной точности. По возможности следует исходить из достаточно точных калориметрических данных о теплотах смешения в твердом или жидком состоянии. Для рассматриваемой системы в работе [144] были определены теплоты смешения твердых никеля и хрома методом адиабатической калориметрии при 1514—1571 К (табл. 22). В соответствии с данными для ряда систем [40, 402] можно считать, что эти величины не зависят от температуры.

Теплоты смешения обычно получают в виде интегральных, а экспериментальные значения энергии Гиббса — в виде парциальных величин. Для совместного использования эти величины должны быть соответственно дифференцированы или интегрированы с тем, чтобы можно было вычислить энтропию реакции. Дифференцирование кривых зависимости теплоты от концентрации можно провести либо графически, либо выразив их соответствующими полиномами. Первый из этих способов приводит к получению неточных значений, которые необходимо уточнять при последующем интегрировании. В табл. 22 приведены данные об интегральных теплотах, рассчитанных Денчем, и парциальных теплотах, полученных Хаком.

Следующей стадией является комбинирование парциальных теплот растворения с измеренными величинами энергий Гиббса для растворения. Рядом исследователей, применявших различные экспериментальные методы, определены величины энергий Гиббса для твердого раствора хрома в системе Ni—Cr. Э. д. с. были измерены в работе [403] с использованием в качестве электролита расплавленной смеси хлоридов натрия и калия при 1023 и 1238 К, а также авторами [404], применявшими стабилизированный оксид циркония при 1073—1448 К, в ходе

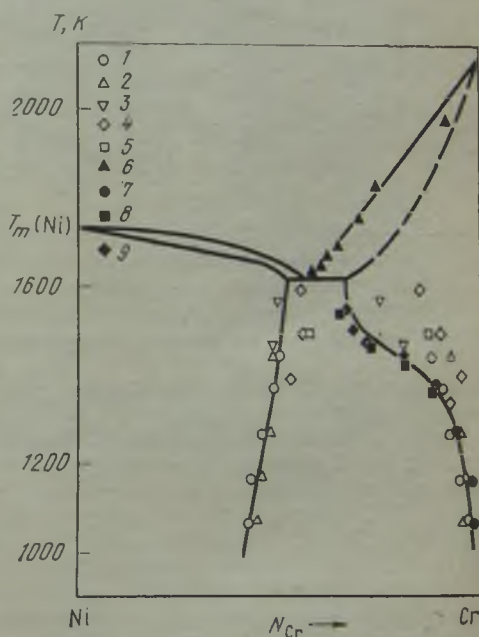


Рис. 107. Экспериментальная и расчетная диаграммы равновесия для системы Cr — Ni по данным:

7 — Фиттерера; 2 — Викрам Рао; 3 — Мазандарани; 4 — Кубашевского и Хеймера; 5 — Лидстера и Белла; 6 — Дженкинса и Бакнелла с сотр.; 7 — Бехтольда и Фахера; 8 — Видера и Хока; 9 — Кубашевского и Денча

Таблица 22. Термохимические параметры образования твердых сплавов

$X_{Cr}$	$\Delta H$	$\Delta \bar{H}_{Cr}$	$\Delta \bar{H}_{Ni}$	$\Delta S$	$\Delta \bar{S}_{Cr}$	$\Delta \bar{S}_{Ni}$	$\Delta S^E$	$\Delta \bar{S}_{Cr}^E$	$\Delta \bar{S}_{Ni}^E$
0	0	-4200	0	0	$\infty$	0	0	0,675	0
0,05	-158	-2153	-53	0,462	5,99	0,171	0,068	0,038	0,069
0,10	-210	-210	-210	0,733	5,315	0,224	0,087	0,740	0,014
0,15	-172	1096	-396	0,978	5,030	0,263	0,138	1,260	-0,060
0,20	-64	2178	-625	1,213	4,852	0,303	0,219	1,654	-0,139
0,25	115	3053	-864	1,432	4,628	0,367	0,315	1,873	-0,204
0,30	336	3740	-1 123	1,643	4,500	0,419	0,429	2,108	-0,291
0,35	595	4257	-1 377	1,845	4,300	0,523	0,559	2,214	-0,332
0,40	855	4622	-1 656	2,026	4,150	0,610	0,689	2,329	-0,404
0,45	1165	4853	-1 853	2,200	3,955	0,764	0,833	2,368	-0,423
0,50 *	1520	4969	-1 929	2,344	3,815	0,873	0,967	2,438	-0,504
0,55		3537	-497	2,384	2,728	1,964	1,017	1,540	0,378
0,60		3537	-497	2,423	2,728	1,964	1,089	1,713	0,155
0,645 **	2105 **	2820 **	806 **	2,453	2,087	3,118	1,160	1,216	1,058
0,65	2114 **	2741 **	950 **	2,448	2,055	3,118	1,162	1,199	1,093
0,70	2148	2014	2 461	2,377	1,715	3,922	1,163	1,006	1,529
0,75	2069	1398	4 082	2,223	1,295	5,007	1,106	0,723	2,255
0,80	1879	895	5 815	1,999	0,945	6,215	1,005	0,502	3,017
0,85	1577	503	7 663	1,687	0,685	7,365	0,847	0,362	3,395
0,90	1163	224	9 614	1,308	0,535	8,265	0,662	0,326	3,686
0,95	637	56	11 676	0,817	0,273	11,153	0,423	0,171	5,211
0,98	268	9	12 959	0,428	0,109	16,059	0,233	0,069	8,209
1,00	0	0	13 827	0	0	$\infty$	0	0	

\* Фазовая граница никеля с г. ц. к. решеткой при  $T_{эвт}$ .

\*\* Фазовая граница хрома с кубической центрированной решеткой при  $T_{эвт}$ .

\*\* Значение экстраполировано.

исследования [405] стабилизированного оксидом тория при 1273—1573 К. Для оценки применимости экспериментального метода особенно важно рассмотреть природу применяемого электролита. Расплавленные хлориды можно применять при  $t \leq 800$  °С. Однако вследствие уменьшения диффузии в электродах возможно возникновение ошибок при исследовании систем, плавящихся, например, при  $t > 1500$  °С. Электролиты на основе оксида циркония находятся на границе применимости, если один из электродов изготовлен из хрома или его оксида  $Cr_2O_3$  и характеризуются значительной электронной проводимостью. Поэтому следует считать результаты, полученные при использовании электролита на основе оксида тория, более надежными. В работе [406] предложен модифицированный способ оценки по результатам [404].

В работе [249] рассмотрены результаты измерения давлений диссоциации, представляющих парциальные давления хрома, при 1399—1600 К с помощью эффузионного метода Кнудсена совместно с методом меченых атомов (при использовании  $^{51}Cr$ ); были получены весьма хорошие результаты. Авторы [407], исследуя рассматриваемую систему, изучали равновесие сплавов с  $Cr_2O_3$  и смесями  $H_2O/H_2$ . Применение метода сопряжено с привнесением некоторых ошибок, однако с его помощью можно получить вполне достоверные результаты.

Все индивидуальные значения парциальных энергий Гиббса, полученные упомянутыми исследователями с учетом величин парциальных теплот растворения, были использованы для вычисления парциальных избыточных энтропий раствора (рис. 108—110). Разброс данных, полученных в разных сериях измерений, является достаточно большим и может дать представление о том, какой точности можно достичь в этом случае. Очевидно, что достоверный набор термодинамических характеристик нельзя получить на основе только этих данных.

Кривая на рис. 108 проведена более или менее произвольно, однако при построении принималась во внимание относительная надежность экспериментальных методов. Следующей стадией является установление фазовых границ гетерогенной области при температурах  $> 1200$  К [40] и расчет парциальных энергий

Гиббса хрома в его насыщенных растворах в никеле с помощью известных данных парциальных теплотах и энтропиях хрома в растворе. Эти величины совпадают со значениями, соответствующими границе фазы, более богатой хромом при данной температуре. При использовании данных о парциальных теплотах растворения хрома (см. табл. 22) были определены избыточные энтропии раствора, представлен-

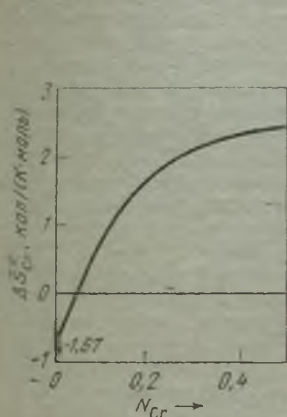


Рис. 108. Парциальные избыточные энтропии хрома в твердом растворе в никеле

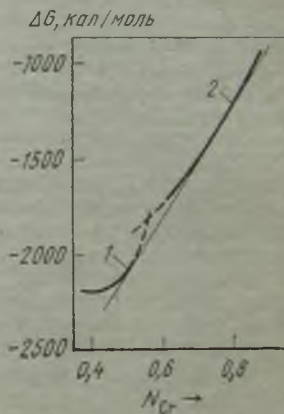


Рис. 109. Интегральные энергии Гиббса для фаз с г. ц. к. (1) и о. ц. к. (2) решетками в системе Cr — Ni при 1500 К

ные на рис. 108 сплошной линией. В этом случае также видно, что соответствующие значения, полученные из экспериментальных энергий Гиббса, ложатся на кривую с довольно большим разбросом.

Наконец, парциальные энергии Гиббса интегрируют при определенной температуре и, комбинируя с интегральными теплотами смешения, получают значения интегральных энтропий смешения (см. табл. 22).

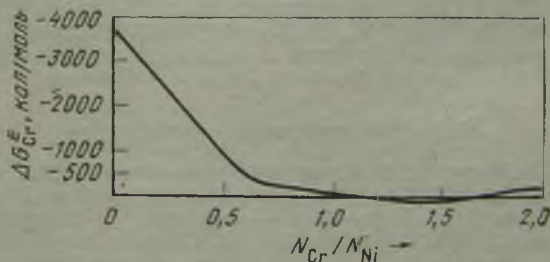


Рис. 110. Парциальные избыточные энергии Гиббса хрома в жидких хромоникелевых сплавах

Для проверки оценки фазовых границ области гетерогенности проведена методом общей касательной по зависимостям интегральных энергий Гиббса, полученных при разных температурах из табличных данных о теплотах и энтропиях смешения. На рис. 109 приведен пример такой оценки при 1500 К. На этой последней стадии обычно приходится проводить некоторое уточнение оценочных величин в пределах погрешности эксперимента. Это связано с высокой чувствительностью положения рассчитанных фазовых границ к небольшим изменениям термодинамических величин, что иллюстрируется разбросом точек на рис. 108.

Для полной оценки необходимо получить согласующиеся данные для жидких растворов. Однако для жидкой системы Ni—Cr имеется относительно мало экспериментальных данных. В работе [408] проведено измерение э. д. с. элементов

типа  $\langle Cr \rangle \langle Cr_2O_3 \rangle / \langle ZrO_2 - CaO \rangle \langle Cr_2O_3 \rangle \langle Cr - Ni \rangle$  при 1873 К. Существуют некоторые сомнения в возможности применения электролита на основе оксида циркония. Гилби и Сен-Пьер [409] определили активности хрома в растворах  $\langle Cr - Ni \rangle$  при  $N_{Cr} = 0,01 \div 0,5$  и 1873 К с учетом давлений пара, используя масс-спектрометр.

Поскольку нет данных о теплотах смешения для жидкости, постольку необходимы различные упрощения. Например, можно принять теплоты или энтропии смешения для жидких растворов такими же, как и в твердой фазе. Но наиболее часто используется предположение о регулярности жидких растворов, следовательно, избыточные энергии Гиббса будут равны значениям теплот; при этом энтропии, конечно, имеют значения, характерные для идеальных систем.

Определить состав эвтектики и эвтектическую температуру в некотором интервале концентраций по кривым ликвидуса довольно сложно. Строятся кривые для интегральных энергий Гиббса образования твердых растворов при эвтектической и более высоких температурах; строятся также различные кривые для интегральных энергий Гиббса образования жидких растворов при соответствующей температуре с использованием идеальных значений энтропии до тех пор, пока не удается получить кривую, в точности воспроизводящую кривую ликвидуса. Кривые  $\Delta G$  для твердых и жидких растворов должны относиться к чистым компонентам в агрегатном состоянии, характерном для данной температуры, с учетом в случае необходимости энергий Гиббса плавления для переохлажденных или перегретых металлов. Такой метод оценки представляет собой по существу метод проб и ошибок. Он должен привести к получению одной зависимости  $\Delta G^E$  от  $N$ , которая в рассматриваемом случае может быть экстраполирована к концентрациям хрома  $> 60\%$  (ат.).

При дифференцировании этой кривой может быть получена зависимость  $\Delta G_{Cr}^E$  от  $N_{Cr}/N_{Ni}$ , которая приведена на рис. 110 и включает экспериментальные данные упомянутых выше исследователей. Следует подчеркнуть, что кривая в любом случае соответствует экспериментальным результатам по определению энергии Гиббса. Единственным дополнительным условием являлось рассмотрение фазовых границ при температурах достаточно высоких, чтобы полностью гарантировать достижение равновесия.

Обычно, как и в данном конкретном случае, этого не требуется для кривых солидуса, которые по известным причинам редко строятся на основании равновесных значений. Поэтому кривые солидуса (см. рис. 107) более предпочтительны, чем кривые, получаемые обычными методами определения фазовых границ. Здесь расчетные интервалы между солидусом и ликвидусом меньше, чем найденные экспериментально, что обычно характерно для подобных диаграмм.

## 8. Расчет диаграмм состояния

В прикладной химической термодинамике рассматриваются фазовые диаграммы, позволяющие описать состояние равновесия, пользуясь такими параметрами, как концентрация, температура и давление. С их помощью можно провести расчет фазовых границ на диаграммах в координатах температура — концентрация или температура — давление при условии, что известны энтальпии и энтропии фаз, участвующих в равновесии.

Для иллюстрации рассмотрим несколько примеров бинарных диаграмм равновесия металлургических систем [410]. Вероятно, простейшим случаем является эвтектическая система, в которой растворимости твердых веществ пренебрежимо малы. Абсолютная температура ликвидуса для состава системы  $N_i$  может быть рассчитана из теплот плавления, теплот и энтропий растворения чистых компонентов  $i$  в жидких смесях с помощью следующего уравнения:

$$T_L = (\Delta \bar{H}_i + L_i) (\Delta \bar{S}_i + \sigma_i). \quad (127)$$

Расчет необходимо проводить для двух металлических компонентов, соответствующих двум ветвям кривой ликвидуса, пересекающимся в эвтектической точке. Если жидкие смеси образуют идеальные растворы, то уравнение (127) упрощается, переходя в (68).

Была проведена оценка термодинамических свойств системы Ga—Zn (Приложение б), и с помощью уравнения (127) рассчитана линия ликвидуса (рис. 111). Поскольку она плохо согласовалась с полученными ранее кривыми охлаждения при температурах, близких к эвтектической, повторно были проведены исследования методом термического анализа с применением особо малых скоростей охлаждения [410]. Полученные при этом результаты хорошо согласуются с расчетной кривой ликвидуса. Расхождение результатов связано, очевидно, с большой склонностью галлия к переохлаждению, что препятствует установлению равновесия при низких температурах. Этот пример демонстрирует преимущества термохимического метода в тех случаях, когда кинетические затруднения препятствуют правильно определению фазовых границ обычным методом термического ана-

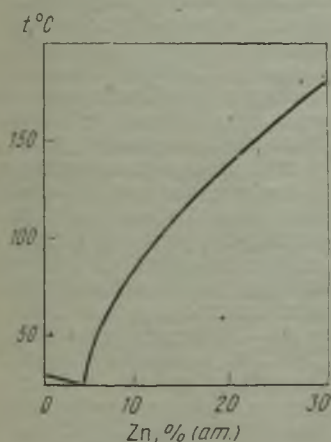


Рис. 111. Линия ликвидуса для системы Ga—Zn при составах, близких к эвтектическим

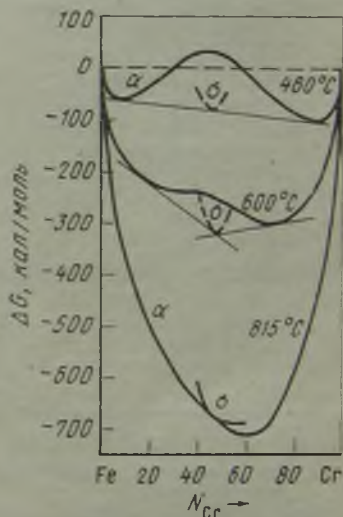


Рис. 112. Энергии Гиббса образования  $\alpha$ - и  $\beta$ -фаз в системе Fe—Cr при 460, 600 и 815 °C

лиза, поскольку термохимические данные получаются при высоких температурах, когда скорость установления равновесия весьма велика.

Малые скорости образования чаще препятствуют установлению равновесия в твердом состоянии, чем в жидких сплавах. Растворы, близкие к регулярным, но имеющие положительное значение теплоты смешения, должны иметь область несмешиваемости при несколько более низкой температуре (рис. 24). Описываемый ниже принцип оценки был применен для системы Cr—Mo, образующей ряд твердых растворов при высоких температурах [410]. Рассчитано, что область несмешиваемости находится вблизи 900 °C. Эксперименты по отжигу в совокупности с данными рентгеноструктурного анализа, проведенные для проверки расчетных результатов, показали, что разделение линий на диаграмме, например при 800 °C, наблюдается уже через 6 мес. Оценка по величине энергии активации диффузии показывает, что при 650 °C такая степень расслоения смеси будет достигнута через 250 лет.

Этот пример демонстрирует применение термохимической информации для определения фазовых границ. Многие твердые растворы распадаются со временем при относительно низких температурах, и для определения положения соответствующих фазовых границ в этом случае требуется такое длительное время отжига, которое практически нереально. Термохимические измерения можно проводить при более высоких температурах, когда скорости установления равновесия выше, а полученные данные использовать для расчета границ низкотемпературной

области. Конечно, если время установления равновесия составляет сотни лет, то практическое значение получаемых результатов невелико.

Исследование термодимическими методами системы Cr—Fe имеет большое практическое значение. Поскольку теплота образования  $\alpha$ -твердого раствора положительна (Прилож. 7), следует ожидать существование области несмешиваемости при низких температурах. Однако хром и железо также образуют упорядоченную фазу, имеющую так называемую  $\sigma$ -структуру. Теплоты и энтропии образования  $\alpha$ -растворов, теплоты и энтропии перехода  $\sigma \rightarrow \alpha$  известны [144]; теплоты и энтропии образования  $\sigma$ -структуры можно оценить. На рис. 112 представлены энергии Гиббса для образования двух фаз при трех температурах. Рисунок также иллюстрирует графический метод оценки фазовых границ. При данной температуре и составе наименьшую энергию образования Гиббса имеет стабильная фаза или смесь фаз. Энергия Гиббса смеси двух фаз выражается касательной к кривым  $\Delta G-N$  для двух соседних фаз. Точки соприкосновения представляют собой фазовые границы при температуре  $T$ . Графический метод оценки фазовых границ называют поэтому методом общей касательной. Он более удобен, чем проведение расчетов, которые могут оказаться очень громоздкими, несмотря даже на введение упрощений, касающихся формы кривых  $\Delta H-N$  и  $\Delta S-N$ . В системе Cr—Fe при  $t > 815^\circ\text{C}$  величины  $\Delta G(\sigma)$  расположены над кривой  $\Delta G(\alpha)$ , и в этом случае образуются только  $\alpha$ -растворы; между  $460$  и  $815^\circ\text{C}$  (например, при  $600^\circ\text{C}$  на рис. 110) величина  $\Delta G(\sigma)$  меньше, чем  $\Delta G(\alpha)$ ; касатель-

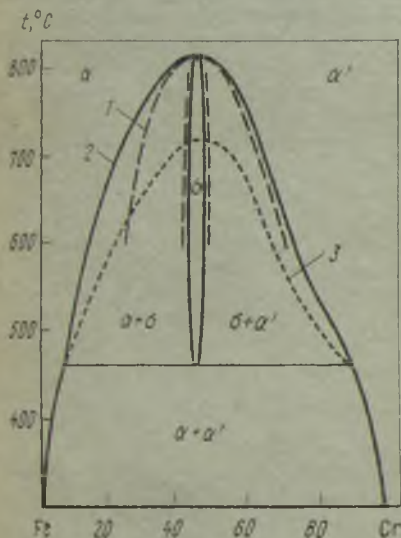


Рис. 113. Часть диаграммы равновесия системы Fe—Cr.

1 — по данным [412]; 2 — расчетная кривая; 3 — метастабильное состояние

ные показывают границы двух областей  $\sigma$  и  $\alpha$ . Примерно при  $460^\circ\text{C}$  имеется общая касательная к кривым  $\Delta G(\sigma)$  и свободной энергии  $\alpha$ -растворов, содержащих много и мало хрома (в равновесии находятся три фазы). Ниже этой температуры  $\sigma$  становится нестабильной, и появляется область несмешиваемости.

Соответствующая диаграмма равновесия представлена на рис. 113. В основном она построена по данным, полученным Вильямсом [411]. При более высоких температурах она отличается от диаграммы, предложенной в работе [412], положением границы  $\alpha/(\alpha + \sigma)$ . Однако имеются доказательства того, что растворимость  $\sigma$  в железе меньше, чем считают Кук и Джонс.

Поскольку практический интерес к хромовым сталям в основном связан с температурами  $\leq 500^\circ\text{C}$ , полезность описываемого метода определения фазовых границ должна быть очевидной.

П. Жиль в 1965 г. привел расчетные диаграммы давление — состав, аналогичные диаграммам температура — состав. Построения таких диаграмм, несомненно, осуществимо и весьма полезно.

## 9. Тройные диаграммы

Наиболее важная особенность термодимического метода определения фазовых границ заключается в применении его к многокомпонентным системам. Ранее было показано, что в пределах экспериментальной ошибки относительно простые уравнения связывают термодимические свойства бинарных и тройных систем. Следующей стадией является применение термодимических данных для расчета



фазовых границ тройных систем. За последние годы в этой области был достигнут значительный прогресс, особенно благодаря усилиям авторов работ [413, 414].

Принципы оценки те же, что и для бинарных систем, с той только разницей, что кривые зависимости энергии Гиббса от концентрации заменяются плоскостями, связывающими эти энергии с концентрациями, а касательные превращаются в касательные поверхности. Однако в этом случае применение графического метода оценки затруднительно, расчеты стали возможны только в результате использования ЭВМ. В этом случае поверхности энергии Гиббса описываются соответствующими уравнениями.

При высоких температурах твердые золото, платина и палладий полностью взаимно растворимы. Термохимические свойства этих растворов, полученные в различных сериях экспериментов, могут быть выражены двумя уравнениями [415], одно выражает энтальпию, другое — избыточную энтропию смешения:

$$\begin{aligned} \Delta H = & N_{Au}N_{Pd}(-11141N_{Au} - 3065N_{Pd}) + \\ & + N_{Pd}N_{Pt}(-5234N_{Pd} - 3021N_{Pt}) + \\ & + N_{Pt}N_{Au}(5691N_{Pt} - 634N_{Au}) + 3036N_{Au}N_{Pd}N_{Pt}, \\ \Delta S^E = & -3N_{Au}N_{Pd} - 2,9N_{Pd}^2N_{Pt} - 1,7N_{Pd}N_{Pt}^2 - 0,9N_{Pt}^2N_{Au} - \\ & - 3,5N_{Pt}N_{Au}^2 + 9N_{Au}N_{Pd}N_{Pt}. \end{aligned}$$

При низких температурах система Au—Pd—Pt имеет тройную область несмешиваемости, границы которой можно рассчитать на ЭВМ, исходя из этих двух уравнений. На рис. 114 эти результаты сравниваются с экспериментально определенными границами при двух температурах [416]. Совпадение, конечно, не слишком хорошее, однако расчетные фазовые границы очень чувствительны

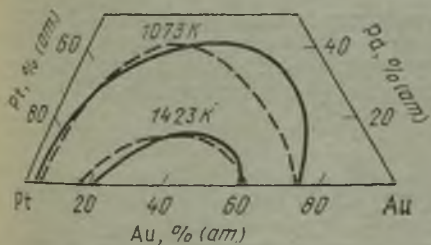


Рис. 114. Расчетные (сплошные линии) и экспериментальные (штриховые) границы области несмешиваемости в системе Au — Pt — Pd

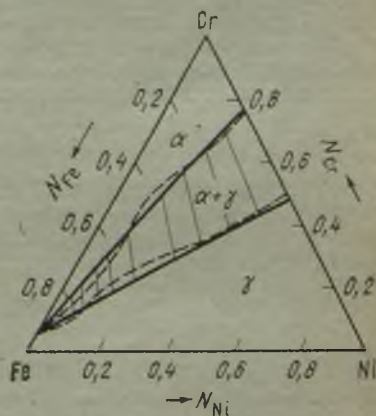


Рис. 115. Расчетные (сплошные) и экспериментальные (штриховые) границы феррита с аустенитом при 1550 К

даже к небольшим ошибкам в термохимических данных; кроме того, отклонения от истинных значений увеличиваются при выражении данных в виде полиномов, которые не могут полностью описать все изменения поверхностей, связывающих  $\Delta G^E$  и  $N$ . Во всяком случае та быстрота, с которой могут быть определены фазовые границы, хотя бы и приближительные, свидетельствует о полезности этого метода. Отклонения тем больше, чем меньше различия в энергиях Гиббса участвующих фаз. В таких случаях вследствие малой движущей силы трудно привести сплавы в состояние равновесия, что необходимо для применения обычных методов определения фазовых границ.

Наконец, можно привести еще один пример расчета фазовых границ в тройной системе, сопоставив его с экспериментальными данными. Система Fe—Cr—Ni, возможно, наиболее важна в практической металлургии. На рис. 115 представлены расчетные и экспериментальные данные о равновесии аустенита с ферритом

для одной из многих температур [417]. Практический интерес представляет влияние четвертого и последующих элементов на смещение фазовых границ: другими словами расчет четверных и еще более многокомпонентных фазовых диаграмм. Хотя разработка этих вопросов только начинается, в принципе проблема расчета фазовых границ в многокомпонентных системах решена.

## 10. Раскисление железа

Растворенный кислород можно удалить из жидкой стали, добавив в нее элемент, оксид которого более стабилен, чем оксиды железа. Степень раскисления прежде всего зависит от энергии Гиббса образования оксида и от концентрации раскисляющего элемента, остающегося в жидкой стали по достижении равновесия. Очень важно отношение количеств остаточного кислорода и окислителя. Это отношение весьма точно определяется произведением концентраций кислорода и раскислителя; обычно его называют константой раскисления.

Даже в самых простейших системах эта величина не обязательно является истинной константой при любой заданной температуре. Она может изменяться с изменением остаточной концентрации окисляющегося элемента вследствие изменения коэффициентов активности раскислителя и кислорода. (Коэффициент активности кислорода в чистом железе практически постоянен, однако может изменяться в присутствии третьего элемента.) При практическом изготовлении стали константа раскисления зависит и от ряда других факторов, в том числе от присутствия различных элементов, образующих сплавы, и от включения первичного продукта раскисления в шлак сложного состава. По этой причине сталевары контролируют процесс раскисления, так же как и другие реакции очистки, пользуясь эмпирическими соотношениями, для которых известно, что они применимы при производстве некоторых сталей и для определенных шлаков. Большое количество подобной информации было получено в результате лабораторных исследований, а также при термодинамических расчетах простых равновесий.

### Раскисление кремнием

В ходе большинства исследований этого процесса добавляли кремний к расплавленному в тигле из оксида кремния железу, содержащему кислород. В работе [221] рассматривались равновесия между расплавами кремния в кислородсодержащем железе и смесями водорода и водяного пара известного состава. Произведение концентраций в реакции



т. е.  $K_c = c_{\text{Si}} \cdot c_{\text{O}}^2$ , имело постоянное значение  $2,8 \cdot 10^{-5}$  при  $1600^\circ\text{C}$  (концентрации были выражены в процентах по массе).

Уравнения энергии Гиббса, по которым можно определить приблизительное значение константы закона действующих масс для уравнения (α), следующие:

$$\Delta G^\circ = 227\,700 - 48,7T \text{ согласно } \langle \text{SiO}_2 \rangle = \{\text{Si}\} + (\text{O}_2),$$

$$\Delta \bar{G}^\circ = -55\,850 + 12,15T + 9,15T \lg N_{\text{O}} \text{ для } (\text{O})_2 = 2 [\text{O}]_{\text{Fe}},$$

$$\Delta \bar{G}^\circ = -31\,400 + 3,59T + 4,575T \lg N_{\text{Si}} \text{ в соответствии с } \{\text{Si}\} = [\text{Si}]_{\text{Fe}}.$$

Суммируя, получаем для энергии Гиббса реакции (α):

$$\Delta G = 140450 - 32,96 T \lg N_{\text{O}} + 4,575 \lg N_{\text{Si}}. \quad (\beta)$$

В состоянии равновесия  $\Delta G = 0$ , следовательно:

$$2 \lg N_{\text{O}} + \lg N_{\text{Si}} = -30\,700 T^{-1} + 7,20.$$

При  $1600^\circ\text{C}$

$$2 \lg N_{\text{O}} + \lg N_{\text{Si}} = -9,19.$$

Этот результат может быть преобразован к выражению, включающему величины концентраций  $c_O$  и  $c_{Si}$ , с помощью общего уравнения для очень разбавленного раствора вещества  $i$  в растворителе  $j$ :

$$\lg N_i = \lg [(c/M_i) M_j/100].$$

Откуда

$$2 \lg c_O + \lg c_{Si} = -4,58 \text{ и } c_O^2 c_{Si} = 2,7 \cdot 10^{-5}.$$

Этот результат является приблизительным, поскольку не были учтены коэффициенты взаимодействия кислорода и кремния в растворе железа  $e_{Si}^O = e_{Si}^O$ . Однако концентрации веществ довольно малы и в процессе раскисления добавляется лишь минимальное количество кремния, следовательно, в данном случае взаимодействием можно пренебречь.

#### Раскисление алюминием

Константа равновесия соответствующей реакции с алюминием



также может быть рассчитана из имеющихся термодимических данных. Результат

$$c_{O,Al}^3 = 10^{-13},$$

однако, не согласуется с величинами констант раскисления, наблюдаемых на практике:  $6,2 \cdot 10^{-8}$ ;  $0,11 \cdot 10^{-9}$ ;  $0,19 \cdot 10^{-9}$ ;  $3 \cdot 10^{-9}$ ;  $6,3 \cdot 10^{-9}$ ;  $4 \cdot 10^{-13}$  [419].

Одной из причин расхождения является, по-видимому, следующее. Когда алюминиевые гранулы добавляют к нераскисленной жидкой стали, реакция в непосредственной близости от частицы алюминия протекает с очень большим выходом, поскольку скорость реакции с кислородом намного выше, чем скорость растворения алюминия и его диффузии в железо. Однако в остальных частях раствора раскисление происходит незначительно. Другой причиной может быть то, что когда образующаяся в зоне раскисления частица  $Al_2O_3$  переносится, например за счет турбулентности, в нераскисленную часть раствора, кислород нераскисленной части выделяется из раствора в виде  $FeO$ , которая в свою очередь образует с  $Al_2O_3$  шпинель  $FeO \cdot Al_2O_3$ . Это приводит к увеличению содержания  $FeO$  и к завышению константы раскисления. Оба этих фактора могут быть привлечены для объяснения расхождения между расчетной и экспериментальной константами равновесия. Из термодимических данных может быть сделан вывод, что шпинель, действительно, является устойчивой при содержании кислорода  $> 0,01\%$  (по массе) при температуре плавления железа.

Некоторое объяснение такому расхождению было дано авторами [419а], которые проводили тщательные эксперименты в течение длительных периодов времени в атмосфере очищенного аргона при  $1600^\circ C$  и показали, что константа раскисления изменяется во времени, достигая «конечного» значения  $5 \cdot 10^{-13}$ . Такое изменение связано с образованием суспензии оксида алюминия, причем более грубые частицы осаждаются через 7—10 мин, в то время как более мелкая суспензия ( $< 20$  мкм) остается в расплаве даже через 20 мин после добавления алюминия. Ферстер и Рихтер определили истинную концентрацию кислорода в раскисленной стали методом измерения э. д. с. и установили, что пересыщение может достигать очень больших величин, что довольно хорошо согласуется с теорией образования зародышей Фольмера.

## 11. Рафинирование железа

Известные методы очистки железа могут быть разделены на химические, электролитические и металлургические. Детальное рассмотрение этих методов было проведено в работе [420]. Металлургические методы особенно эффективны при удалении некоторых неметаллических элементов и, кроме того, довольно легко

могут быть осуществлены в лаборатории в крупных масштабах. Мы проведем количественное рассмотрение термодинамических основ некоторых из индивидуальных стадий процесса очистки.

Конечно, весьма рекомендуется использовать в качестве исходного материала достаточно чистые виды железа, такие как железо шведского производства, которое содержит, например, 0,015 % С, 0,016 % Si, 0,044 % О, 0,01 % N при достаточно низком содержании серы (0,006 %) и фосфора (<0,001 %).

Обычным металлургическим способом для уменьшения содержания углерода является плавление железа в атмосфере воздуха, при котором расплав оказывается насыщенным кислородом. В этом случае углерод удаляется в виде монооксида в соответствии с уравнением



Расплаву дают затвердеть, затем помещают в вакуумную печь, снова нагревают до температуры, превышающей температуру плавления, и уменьшают на некоторое время давление в газовой фазе примерно до 0,1 мм рт. ст. Уравнение энергии Гиббса для реакции (α) может быть получено из индивидуальных уравнений следующим образом:

$$\Delta \bar{G}_\beta = -6400 - 4,574T \lg N_C + 4,25T \text{ для } [C]_{\text{Fe}} = \langle C \rangle,$$

$$\Delta \bar{G}_\gamma = 27\,930 + 3,45T \text{ для } [O]_{\text{Fe}}_{\text{нас}} = 0,5 (O_2),$$

$$\Delta \bar{G}_\delta = -26\,700 - 20,95T \text{ для } \langle C \rangle + \frac{1}{2} (O_2) = (\text{CO}).$$

Величины энергии Гиббса  $\Delta \bar{G}_\beta$  и  $\Delta \bar{G}_\gamma$  были взяты из таблиц [421], а эти же значения для реакции (δ) — из Приложения 5. При сложении получаем:

$$\Delta \bar{G}_\alpha = \Delta \bar{G}_\beta + \Delta \bar{G}_\gamma + \Delta \bar{G}_\delta = -5170 - 4,574T \lg N_C - 13,25T.$$

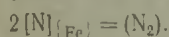
При продолжительном удалении СО с поверхности содержание углерода теоретически может быть доведено до нуля. Практически же в железе остается 0,001—0,004 % С [422]. В типичном эксперименте содержание углерода составляло 0,0012 % после удаления СО в течение часа при 1550 °С. Поскольку расчеты показывают, что равновесное содержание углерода должно быть значительно ниже, следует предположить, что наблюдаемое остаточное количество обусловливается кинетическими факторами, а увеличение времени удаления или площади поверхности должно привести к дальнейшему значительному уменьшению содержания углерода.

На первой стадии процесса происходит также удаление некоторого количества азота. Его содержание еще больше уменьшается на следующей стадии, когда через расплавленное железо пропускается водород при давлении 1 ат. В ранней работе [423] применяли циркуляцию водорода, который для дополнительной очистки пропускали через магниевые стружки при 620 °С. Средняя величина содержания азота в полученном железе составляла ~0,0016 %.

Из экспериментальных данных было рассчитано, что водород, выделяющийся из расплава, увлекал и азот в количестве, соответствующем давлению 1 мм рт. ст.: для удаления последнего приходилось использовать магний. По таблицам [421] можно определить значения энергии Гиббса

$$\Delta \bar{G}_\epsilon = -2800 - 9,15T \lg N_N - 24,0T$$

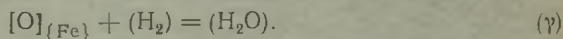
для реакции



Давление азота 1 мм рт. ст. соответствует  $\lg p_{N_2} = -2,88$  и  $-4,574T \lg p_{N_2} = 24000$  для  $T = 1825$  К. Следовательно,  $9,15 \cdot 1825 \lg N_N = -2800 - 24,0 \times 1825 - 24000$  и  $\lg N_N = -4,225$ .

Атомная доля азота в жидком железе, находящегося при 1552 °С в равновесии с азотом окружающей среды при давлении 1 мм рт. ст., составляет 0,0015 %. Поскольку эта величина совпадает с наблюдаемым средним значением, приведенным выше, можно сделать вывод, что очистка водорода магнием была неэффективной. Поэтому водород, подаваемый в печь, через некоторое время заменяли свежим водородом из баллонов, и в течение некоторого времени железо контактировало с ним. В этом случае содержание азота в железе уменьшалось до средней величины 0,0008 % для 25 расплавов [424]. Содержание азота в водороде из баллона было равно 0,05 %, или 0,0005 ат, для  $p_{H_2} = 1$  ат. Повторив проведенный выше расчет для нового значения, получаем —  $4,574T \lg p_{N_2} = 27600$ , атомная доля азота при равновесии  $N_N = 0,000036$ , или 0,0009 %.

Содержание кислорода после обработки водородом составляет от 0,0005 до 0,002 % [420], при средней величине 0,0007 %. Удаление кислорода происходит в результате следующей химической реакции:



Поскольку  $p_{H_2} \approx 1$  ат водород находится в стандартном состоянии и не включается в расчет. Минимальное давление паров воды зависит от наличия примесей в водороде. В действительности водород содержал < 0,05 % кислорода и некоторое количество водяного пара. Газ пропускали через избыточное количество силикагеля. Кислород пропускали через осушающий реагент, а затем каталитически превращали в воду на металлической поверхности. Поскольку газ непрерывно циркулировал, проходя через силикагель, в конце очистки весь кислород должен был бы перейти в состав водяного пара, причем его количества соответствовали бы давлению 0,04 мм рт. ст., соответствующему его равновесию с силикагелем [425]. В действительности, однако, не следует ожидать, что давления  $H_2O$  будут настолько низкими, так как стенки печи и огнеупорный материал — постоянные источники водяных паров, поскольку печь регулярно открывается после каждой плавки, в результате чего могут адсорбироваться газообразные примеси, прежде всего пары воды.

В этом случае можно определить кажущееся давление  $H_2O$  в печи, исходя из содержания кислорода в полученном железе, равного 0,0004 %.

$$\text{Согласно } [O]_{(Fe)} = \frac{1}{2} (O_2), \Delta \bar{G}_\eta = 27930 - 4,574T \lg N_O - 6,08T; \text{ для } (H_2) + \frac{1}{2} (O_2) = (H_2O) \text{ величина } \Delta \bar{G}_\theta = -58900 + 13,1T.$$

При сложении получаем:

$$\Delta \bar{G}_\xi = \Delta \bar{G}_\eta + \Delta \bar{G}_\theta = -30970 - 4,574T \lg N_O + 7,02T,$$

$N_O = 0,000014$ , а  $\Delta \bar{G}_\xi = -4,574T \lg p_{H_2O} = 22300$  при  $T = 1825$  К, что соответствует парциальному давлению водяного пара в системе 1,6 мм рт. ст. Это довольно высокое давление, однако возможно, что некоторое количество кислорода прошло через силикагель в виде монооксида углерода; как было показано, улавливание углерода не было полным. Очевидно, что эту часть процесса можно усовершенствовать.

Количественное термодинамическое рассмотрение процесса очистки позволяет сделать весьма полезные выводы. Пример с азотом особенно хорошо иллюстрирует очень простой расчет, который при наличии уравнений энергии Гиббса занимает не более 10 мин. Это позволяет значительно улучшить экспериментальный метод. К сожалению, точность термодинамических данных для растворов неметаллов в твердых и жидких металлах, кроме железа, в настоящее время, как правило, довольно невысока.

## 12. Рафинирование свинца

В процессе удаления примесей из свинца, полученного в ходе доменного процесса, имеются две стадии, представляющие интерес для термодинамического анализа — это удаление серебра и золота. На первой стадии к жидкому свинцу добавляю

цинк и снижают температуру до величины, близкой к температуре плавления свинца. При этом отделяется осадок, который содержит сплавы цинка и серебра или золота. После отделения этих металлов цинк необходимо удалить из свинца. Иногда это осуществляют, барботируя через жидкий металл хлор, что приводит к образованию хлорида цинка.

В начале анализа мы рассмотрим систему Zn—Ag. Для этой системы в результате термодинамических исследований получены удовлетворительные фазовые диаграммы. Химические потенциалы серебра в зависимости от состава известны довольно точно как для твердого состояния, так и для разбавленных растворов в жидком цинке.

Систему Ag—Zn в жидком состоянии можно считать приблизительно регулярной. Парциальная теплота растворения серебра в его разбавленных растворах в цинке была найдена равной 3,4 ккал.

Распределение серебра между жидким свинцом и цинком было изучено радиоактивным методом [426]. Было показано, что коэффициент распределения

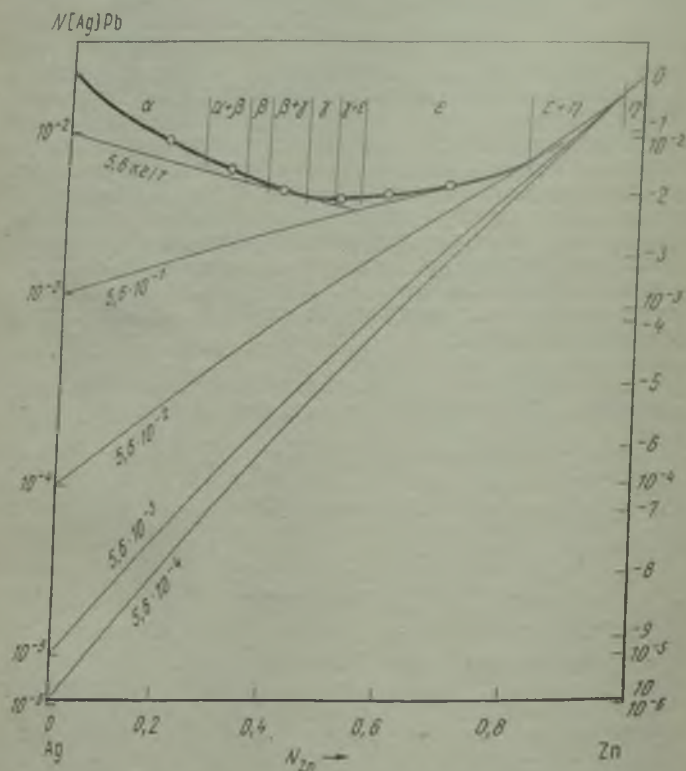


Рис. 116. Парциальные мольные свободные энергии раствора серебра в жидком свинце и интегральные свободные энергии образования сплавов серебра с цинком при 610 К

$K_d$  не зависит от концентрации серебра в обоих металлах при мольной доле серебра, составляющей от  $5 \cdot 10^{-5}$  до  $5 \cdot 10^{-2}$ . Следовательно, для разбавленных растворов серебра как в свинце, так и в цинке применим закон Генри.

Приведенные ниже результаты:

$T, K$	711	781	821
$K_d$	$55,7 \pm 2,1$	$27,5 \pm 0,5$	$20,1 \pm 1,1$
$\Delta G_{Zn \rightarrow Pb}^{Ag} = RT \ln K_d, \text{ кал}$	5680	5120	4900

были использованы для расчета двучленного уравнения энергии Гиббса, кал/моль, для переноса моля серебра из разбавленного раствора в жидком цинке в разбавленный раствор в жидком свинце, при постоянном составе

$$\Delta G_{Zn-Pb}^{Ag} = 10900 - 7,0T \quad (\alpha)$$

Поскольку систему Ag—Zn можно считать регулярным раствором, то с помощью приведенных выше данных найдено, что для разбавленного раствора серебра в цинке (принимая твердое серебро за стандартное состояние) справедливо уравнение

$$\Delta G_{Zn}^{Ag} = -3400 + RT \ln N_{Ag} \quad (\beta)$$

Отсюда, складывая (α) и (β), получаем уравнение энергии Гиббса для разбавленного раствора серебра в жидком свинце:

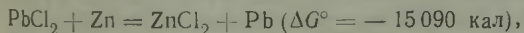
$$\Delta G_{Pb}^{Ag} = 7500 - 7,0T + RT \ln N_{Ag} \quad (\gamma)$$

Это уравнение позволяет рассчитать химический потенциал серебра при различных концентрациях в жидком свинце, что для примера было сделано при 610 К и для концентраций 0,02; 0,2; 2; 20 и 200 унций (1 унция ≈ 29,86 г) серебра на тонну свинца; эти концентрации перекрывают весь интервал значений, которые на практике характерны для процесса удаления серебра.

Твердый сплав цинка с серебром, находящийся в равновесии с растворами при указанной температуре, будет иметь то же самое значение потенциала серебра, которое показано на рис. 116. Здесь представлена интегральная энергия Гиббса образования системы Ag—Zn при 610 К, полученная из приведенных выше данных, а также касательные, которые отсекают на оси ординат, соответствующей чистому серебру, величины потенциалов для разных содержаний серебра в жидком свинце при одной и той же температуре. Точки касания на интегральной кривой Ag—Zn соответствуют составу твердых систем, находящихся в равновесии с жидкостями. Так, при концентрации 200 ун/т жидкость находится в равновесии с (β + γ) смесью фаз системы Ag—Zn, а при концентрации < 0,2 ун/т и ниже жидкость находится в равновесии с твердым раствором η.

#### Удаление цинка из свинца

После удаления серебра и золота необходимо уменьшить содержание цинка в жидком свинце. Это может быть достигнуто путем барботирования хлора через металл, в результате чего цинк превращается в хлорид и его содержание значительно снижается. Если процесс проводится при условиях, близких к равновесным, то образующаяся хлоридная фаза будет состоять из жидкого хлоридного шлака, содержащего как цинк, так и свинец, причем их относительные количества будут определяться величинами активности металлов в металлической фазе. Количество свинца и цинка в шлаке может быть рассчитано при рассмотрении равновесия



$$K = a_{ZnCl_2} a_{Pb} / (a_{PbCl_2} a_{Zn}) = 7,96 \cdot 10^4 \text{ при } 400^\circ \text{C}. \quad (\delta)$$

Вследствие большого различия в величинах стандартных энергий Гиббса образования этих двух галогенидов реакция будет смещена вправо и активность свинца может быть принята равной единице. Ввиду недостаточности количественной информации будем считать, что галогенидный шлак представляет собой идеальную жидкую смесь двух входящих в него хлоридов; тогда

$$K = (N_{ZnCl_2} / N_{PbCl_2}) (1/a [Zn]_{Pb}), \quad (\epsilon)$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K = RT \ln (a [Zn]_{Pb}) - RT \ln (N_{ZnCl_2} / N_{PbCl_2}). \quad (\zeta)$$

В разбавленном растворе цинка в свинце парциальная теплота растворения цинка имеет положительную величину, а избыточная парциальная энтропия составляет + 2 кал/град. Следовательно, может быть записана следующая зави-

симость парциальной энергии Гиббса для растворения цинка в свинце от содержания цинка:

$$RT \ln a [\text{Zn}]_{\text{Pb}} = \Delta \bar{G} [\text{Zn}]_{\text{Pb}} = 5000 - 2T + RT \ln N [\text{Zn}]_{\text{Pb}} \quad (\eta)$$

Следовательно, при 400 °С, когда мольная доля хлорида свинца в шлаке равна 0,1, мольная доля цинка в металлической фазе составляет  $4 \cdot 10^{-5}$ . Эти данные могут быть получены при подстановке соответствующих значений в уравнения (5) и (η).

### 13. Обезуглероживание железохромуглеродистых и железокремнийуглеродистых жидких сплавов

Жидкие сплавы, содержащие железо и хром, получают восстановлением из оксидов с помощью углерода в электродуговой печи. Температура процесса обычно достигает 1700 °С, и для предохранения графитовых электродов в шихту добавляют избыток кокса. В результате всегда получают продукт с высоким содержанием углерода. В процессе очистки сплава желательнее уменьшить содержание углерода примерно до 0,01 % (по массе). Типичные феррохромовые сплавы могут содержать 10–25 % Cr, и в процессе очистки уменьшение содержания углерода должно достигаться при минимальных потерях хрома. Поскольку продуктами окисления являются в основном монооксид углерода и  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , то можно использовать константу равновесия реакции  $(2/3)\text{Cr} + (\text{CO}) \rightarrow (1/3)\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{C}$ :

$$K = a_{\text{Cr}_2\text{O}_3}^{1/3} a_{\text{C}} / (a_{\text{Cr}}^{2/3} p_{\text{CO}})$$

для расчета давления монооксида углерода, находящегося в равновесии с данным сплавом и с чистым твердым оксидом хрома при температуре очистки. При  $p_{\text{CO}}$  меньше равновесного значения хром не будет окисляться, если  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  не образуется в растворе какого-либо другого оксида ( $a_{\text{Cr}_2\text{O}_3} < 1$ ).

Константа равновесия этой реакции определяется уравнением

$$\lg K = 12580T^{-1} - 9,10,$$

$K = 3,32 \cdot 10^{-3}$  при 1900 К и  $1,55 \cdot 10^{-3}$  при 2000 К; процесс обычно проводится в интервале между этими двумя температурами. Следовательно, при активности хрома в сплаве 0,1 активность углерода составляет  $3 \cdot 10^{-4}$  для системы, находящейся в равновесии с чистым  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  при  $p_{\text{CO}} = 1$  ат и 2000 К; при  $p_{\text{CO}} = 10^{-2}$  ат эти величины будут в 100 раз меньше. Активность углерода в железохромовых сплавах при этих температурах приведена в работе [427].

Хром образует стабильные карбиды, тогда как стабильность карбидов железа очень мала. Следовательно, можно ожидать, что прочность связи Cr—C будет намного выше, чем связи Fe—C, а поскольку система Fe—Cr почти подчиняется закону Рауля, хром должен снижать активность углерода в растворе железа. Коэффициент взаимодействия в железе как растворителе  $e_{\text{Cr}}^{\text{Cr}} = -4,3$ , а  $e_{\text{C}}^{\text{Cr}} = -0,020 \lg \frac{a_{\text{C}}}{a_{\text{C}}^0}$  (% С, по массе) = 0,020 при указанных температурах. Измерения показывают, что, когда атомная доля хрома равна 0,1 и 0,23, коэффициент активности углерода относительно графита как стандартного состояния снижается от 0,57 в чистом железе до 0,35 и 0,21 соответственно при 1660 °С и содержании углерода < 1 %. Таким образом, для типичных сплавов присутствие хрома приводит к увеличению содержания углерода примерно в два раза при постоянной активности в растворе жидкого железа.

Если активность углерода может быть снижена только до  $3 \cdot 10^{-4}$  за счет окисления углерода, прежде чем образовался оксид хрома, то в этом случае наилучшим результатом будет получение сплава с содержанием углерода  $\sim 0,04$  %. При уменьшении парциального давления кислорода теоретически возможны гораздо более низкие значения. В работе [428] описано применение смесей аргона с кислородом для удаления углерода в промышленной печи и установлено, что при окончании процесса очистки в практически чистом аргоне удается достичь содержания углерода 0,01 % в типичном сплаве, содержащем 18,5 % Cr.



Система Fe—Si—C имеет два существенных отличия от системы Fe—Cr—C при окислении. Одним из них является то, что кремний обладает очень сильным сродством к железу. Следовательно, несмотря на то, что кремний образует очень стабильные карбиды, параметр взаимодействия приблизительно равен  $\epsilon_C^{Si} = +10$ , и кремний повышает коэффициент активности углерода в растворе жидкого железа.

Если теперь определить константу равновесия окисления в системе Fe—Si—C таким же образом, как это было сделано для хрома, то для реакции  $[Si]_{Fe} + 2(CO) \rightarrow SiO_2 + 2[C]_{Fe}$  константу равновесия можно рассчитать из выражения  $K = a_{SiO_2} a_C^2 / (a_{Si} p_{CO}^2)$ :

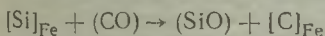
$$\lg K = 38100T - 19,8.$$

$$K = 1 \text{ при } 1924^\circ C, a_C = \sqrt{a_{Si}} \text{ при } p_{CO} = 1 \text{ ат и } a_C = 0,1 \sqrt{a_{Si}} \text{ при } p_{CO} = 10^{-1} \text{ ат.}$$

Парциальная энергия Гиббса, кал, для растворения кремния в жидком железе при мольной доле 0,2 выражается уравнением

$$\overline{\Delta G}_{Si} = -26200 + 1,54T,$$

и следовательно,  $a_{Si} = 2,1 \cdot 10^{-3}$  при 1900 К и  $3,0 \cdot 10^{-3}$  при 2000 К. Активность углерода  $\sim 5 \cdot 10^{-2}$ , когда  $SiO_2$ , CO при давлении 1 ат и жидкий железокремний-углеродный сплав, содержащий 0,2 % Si, находятся в равновесии при 1900—2000 К. Такая активность углерода соответствует содержанию углерода 1,3 % в системе Fe—C; если поддерживают  $p_{CO} = 10^{-2}$  ат, то содержание CO падает до  $\sim 0,02$  %. Однако при рассмотрении поведения системы Fe—Si—C при окислении следует учитывать не только эту реакцию, поскольку при  $t > 1700^\circ C$  важную роль начинает играть образование газообразной SiO — продукта, не имеющего аналога в системе Fe—Cr—C. Для реакции



константу равновесия

$$K = a_C p_{SiO} / (a_{Si} p_{CO})$$

можно определить из соотношения

$$\lg K = 1990T^{-1} - 1,94.$$

$K \approx 0,1$  при температурах выплавки стали, следовательно, оба образующихся газа будут иметь одинаковые парциальные давления, если  $a_C = 0,1 a_{Si}$ ; кремний и углерод будут удаляться вместе с одинаковой скоростью. Разбавление окисляющего газа аргоном не приведет к дальнейшему удалению углерода без сопутствующего ему удаления кремния.

Коэффициенты активности углерода и кремния в растворе жидкого железа имеют существенно разные значения, поэтому можно в данном случае пренебречь величиной  $\epsilon_C^{Si}$  и соответствующим параметром  $\epsilon_{Si}^C$ , в результате чего отношение мольных долей при данном отношении активностей будет обратно пропорционально коэффициентам активности. Содержание углерода в сплаве, в котором образование CO и SiO происходит с одинаковой скоростью, приблизительно описывается соотношениями

$$10a_C = a_{Si}; \quad 10N_C = (\gamma_{Si} \gamma_C) N_{Si}.$$

Ниже приведены значения при  $1873^\circ C$  для обоих компонентов в растворе железа при концентрациях, представляющих практический интерес для исследователей железокремниевых сплавов:

$N_C$	0,00	0,05	0,10	0,15	0,20	
$\gamma_C$	0,57	0,85	1,37	2,30	4,12	
$N_{Si}$	0,0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5
$\gamma_{Si}$	0,0013	0,003	0,0090	0,040	0,178	0,446

Содержание кремния обычно выше, чем углерода, из-за влияния коэффициента активности. Если  $N_{Si} = 0,2$  [11 % (по массе)], то  $N_C = 0,0003$  [0,008 % (по массе)] при одинаковой скорости окисления кремния и углерода. Так как содержание кремния возрастает, коэффициент его активности быстро увеличивается, и когда  $N_{Si} = 0,5$ , то  $\gamma_{Si} = 0,446$ , а активность углерода должна составлять 0,0223. Влияние кремния на коэффициент активности углерода уже не является пренебрежимо малым и должно учитываться при расчете  $N_C$ .

Имеются экспериментальные доказательства того, что коэффициент взаимодействия  $\epsilon_C^{Si}$  примерно постоянен в интервале  $N_{Si} = 0 \div 0,25$  [429], следовательно, коэффициент активности углерода в области разбавленных растворов будет определяться следующим образом:

$$\ln [\gamma_C]_{Fe-Si} = \ln [\gamma_C]_{Fe} + N_{Si} \epsilon_C^{Si} = -0,56 + (0,2 \cdot 10) = 1,44$$

$$\text{и } [\gamma_C]_{Fe-Si} = 4,21.$$

Так, если  $N_{Si} = 0,2$ , то предельное содержание углерода при  $p_{CO} = p_{SiO}$  будет  $N_C = 0,0223/4,21 \approx 0,22$  % (по массе).

Рассматривая совместно результаты для образования  $SiO_2$  и  $SiO$ , можно прийти к выводу, что снижение  $p_{CO}$  в данной равновесной газовой смеси введением аргоноокислородной смеси может привести к предотвращению образования  $SiO_2$  как отдельной фазы, а содержание углерода может быть меньшим, чем величина, соответствующая предварительной оценке для условий равновесия. Однако поскольку содержание углерода уменьшается,  $p_{SiO}$  возрастает, пока содержание углерода не достигнет  $\sim 0,2$  %, после чего скорость удаления кремния из расплава станет в атомном исчислении равной скорости удаления углерода.

#### 14. Взаимодействие металлов с огнеупорами

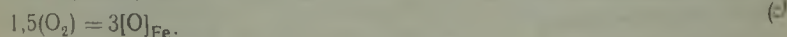
Реакции металлов с оксидами имеют важное значение для получения огнеупоров, которые можно использовать при плавлении металлов и сплавов. Эта проблема становится все более важной, поскольку все больше металлов с высокими температурами плавления приобретают практическое значение.

Как уже неоднократно упоминалось в данной монографии, чем выше температура, тем меньше необходимость в кинетических исследованиях и тем важнее становится изучение термодинамических равновесий. Для высокоактивных металлов с высокой температурой плавления, таких, например, как титан, до сих пор еще не найдено подходящих огнеупоров. Однако, даже если сродство металла к неметаллу относительно невелико, необходимо учитывать, что его взаимодействие с огнеупором весьма вероятно.

В качестве примера определим количество оксида, которое будет растворяться в чистом расплавленном железе, находящемся в тигле из оксида алюминия. Соответствующее уравнение химической реакции, для которой должна быть определена энергия Гиббса, будет следующим:



Для того чтобы получить уравнение для энергии Гиббса, представим химическое уравнение в следующем виде:



Соответствующие уравнения энергий Гиббса будут следующими:

$$\Delta G_{(b)}^\circ = 400900 - 76,2T,$$

$$3\Delta G_{(c)}^\circ = -83800 + 13,7T \lg N_O + 18,25T,$$

$$2\Delta G_{(d)}^\circ = -52000 + 9,15T \lg N_{Al} + 11,2T.$$

где  $N_O$  и  $N_{Al}$  — соответственно атомные доли кислорода и алюминия в жидком железе.

При достижении реакцией (а) равновесия  $\Delta G_{(b)}^\circ + 3\Delta G_{(c)}^\circ + 2\Delta G_{(d)}^\circ = 0$ , т. е.

$$265\,100 - 46,75T + 13,7T \lg N_O + 9,15T \lg N_{Al} = 0.$$

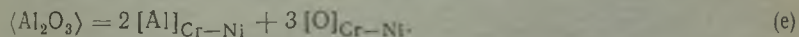
Поскольку  $Al_2O_3$  растворяется в атомном соотношении  $1,5N_{Al} = N_O$ , трудно получить значения равновесных концентраций алюминия и кислорода. Например, при 1873 К

$$\lg N_{Al} = -4,25 \text{ и } \lg N_O = -4,07,$$

что соответствует концентрациям  $C_{Al} = 0,0027\%$  и  $C_O = 0,0024\%$ .

Концентрации алюминия и кислорода в чистом железе после плавления 1 кг слитков в тигле из оксида алюминия составляли примерно от 0,001 до 0,002 % каждая [423]. Наблюдавшееся различие связано, вероятно, не с ошибками в расчете, а с тем, что в больших количествах расплава не достигалось равновесия. Кинетические факторы при взаимодействии металлов с огнеупорами, действительно, наиболее важны для уменьшения количества примесей, однако их влияние значительно ослабевает с повышением температуры. Большая гладкость поверхности огнеупора также в значительной степени способствует уменьшению скорости реакции на поверхности раздела: этот факт хорошо известен в металлургии.

Рассмотрим далее взаимодействие  $Al_2O_3$  со сплавом, содержащим, например, 10 % хрома и никель. В этом случае оксид алюминия также будет в некоторой степени растворяться в сплаве согласно уравнению



Расчет проводится таким же образом, как и для железа. Поскольку растворимость кислорода в жидких хромоникелевых сплавах неизвестна, в соответствии с

$$0,5 (O_2) = [O]_{Ni}, \quad (f)$$

$$0,5 (O_2) = [O]_{Cr}, \quad (d)$$

$$0,5 (O_2) = [O]_{Ni-Cr} \quad (h)$$

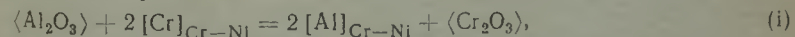
величины энергий Гиббса могут быть приняты аддитивными

$$\Delta G_{(h)} = 0,9\Delta G_{(f)} + 0,1\Delta G_{(g)}$$

для сплава с содержанием хрома 10 %. Такое упрощение вносит дополнительную ошибку. Но даже с учетом аналитических неточностей, характерных для таких малых концентраций, расчетные значения будут приемлемыми.

В данном случае эффективные массовые концентрации алюминия и кислорода в хромоникелевых сплавах были определены соответственно равными 0,0019 и 0,0017 % при 1550 °С.

$Cr_2O_3$  значительно стабильнее, чем  $Fe_3O_4$  и  $NiO$ . Стабильность ее ниже, но более близка к стабильности  $Al_2O_3$ . В связи с этим необходимо также рассмотреть следующее равновесие:



показывающее, что оксид хрома может осаждаться на поверхности огнеупора или даже растворяться в нем, в то время как эквивалентное количество оксида алюминия переходит в раствор.

Уравнение (i) можно представить в виде нескольких уравнений, а затем оценить энергии Гиббса этих реакций:

$$\langle Al_2O_3 \rangle = 2 [Al] + 1,5 (O_2) \rightarrow \Delta G_{(b)} = 400\,900 - 76,2T, \quad (b)$$

$$2 [Cr] + 1,5 (O_2) = \langle Cr_2O_3 \rangle \rightarrow \Delta G_{(l)} = -276\,900 + 66,4T, \quad (j)$$

$$2 [Al] = 2 [Al]_{Ni} \rightarrow 2\Delta G_{(k)} = -76\,000 + 9,15T \lg N_{Al}, \quad (k)$$

$$2 (Cr)_{Cr-Ni} = 2 [Cr] \rightarrow 2\Delta G_{(l)} = -9,15T \lg N_{Cr}. \quad (l)$$

Энергия Гиббса для реакции (i) приведена в предположении, что хром и никель образуют идеальные растворы. Это является приближением, поскольку недавно было установлено, что в системе имеются отклонения от идеального поведения.

При сложении этих четырех химических уравнений получается уравнение (i) и

$$\Delta G_{(b)} + \Delta G_{(j)} + 2\Delta G_{(k)} + 2\Delta G_l = 48\,000 - 9,87T + 9,15T \lg N_{Al} - 9,15T \lg N_{Cr},$$

которое представляет собой энергию Гиббса для реакции (i). В состоянии равновесия  $\Delta G_i = 0$  для  $1550^\circ\text{C}$  и, например  $N_{Cr} = 0,1$   $\lg N_{Al} = -2,81$ . Это соответствует концентрации алюминия 0,07% в жидком сплаве.

Константа равновесия реакции (e) при выражении концентраций в процентах по массе в соответствии с вышеприведенными расчетами составляет

$$\lg K_e = \lg (C_{Al}^2 \cdot C_O^3) = \lg (0,0019^2 \cdot 0,0017^3) = -13,8.$$

Однако необходимо учитывать и другое равновесие, а именно реакцию (i). Было показано, что в результате этой реакции образуются концентрации алюминия  $C_{Al} = 7\%$ , пользуясь константой равновесия, можно найти, что

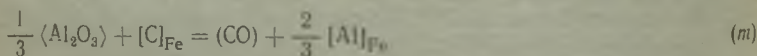
$$C_O = \sqrt[3]{1,6 \cdot 10^{-14} / C_{Al}^2} = 0,00015\%,$$

т. е. содержание кислорода в хромоникелевом сплаве, расплавленном в тигле из оксида алюминия, действительно очень низкое.

Рассмотрение реакции (i) показывает, что предположение  $1,5N_{Al} = N_O$ , сделанное при определении  $C_{Al}$  и  $C_O$  для реакции (e), было неправильным. Этот пример свидетельствует о том, насколько важно найти правильное химическое уравнение, описывающее каждое конкретное взаимодействие металлов с огнеупорами. В случае чистого железа или никеля нет необходимости рассматривать реакцию металла с алюминием огнеупора, соответствующую уравнению (i), поскольку оксиды железа и никеля имеют низкую стабильность.

Рассмотренный выше расчет для хромоникелевых сплавов может быть также применен и для более сложных хромовых сплавов при условии, что другие металлы, входящие в сплав, имеют более низкое сродство к кислороду, чем хром. Таким способом термодинамик может рассчитывать довольно сложные системы в тех случаях, когда допустимой является ошибка в конечных значениях концентраций.

Однако если в таких сплавах содержится углерод, следует ожидать значительного взаимодействия с оксидами огнеупора, поскольку оксиды углерода являются стабильными и летучими соединениями. Углерод, содержащийся в железе, будет реагировать с оксидом алюминия следующим образом:

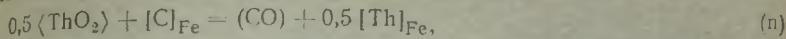


Используя величины энергий Гиббса образования  $\langle Al_2O_3 \rangle$  и  $(CO)$ , а также энергий Гиббса растворения углерода и алюминия в жидком железе, получаем при  $1600^\circ\text{C}$  значение константы равновесия:

$$p_{CO} N_{Al}^{2/3} / N_C = 0,05,$$

где  $p_{CO}$  — давление монооксида углерода в газовой фазе. В вакууме и даже в атмосфере инертного газа монооксид углерода будет постоянно удаляться из системы и будет происходить растворение эквивалентных количеств алюминия. В конечном счете расплав будет совершенно освобожден от углерода, а вместо него будет содержать алюминий. При очистке углеродсодержащего железа применялась футеровка из оксида тория [430]; согласно другому способу углерод добавляется непосредственно перед литьем. Во втором случае используют кине-

тические факторы в протекании реакции (m), а в первом случае метод основан на малой величине константы равновесия реакции:



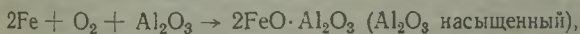
$$p_{\text{CO}} N_{\text{Th}}^{1/2} / N_{\text{C}} = 0,0002.$$

Вследствие постоянного удаления монооксида углерода при достаточно хорошем вакууме даже в этой системе может происходить постепенное растворение тория, однако из-за малой константы равновесия для этого потребуются значительно больше времени.

Кремний, содержащийся в железе, может действовать так же, как и углерод, однако вследствие малого значения константы равновесия  $p_{\text{SiO}} N_{\text{Al}} / N_{\text{Si}} = 6,5 \cdot 10^{-6}$  он не представляет серьезной опасности.

Если в железе, находящемся в тигле из оксида алюминия, увеличивается потенциал кислорода, то может происходить реакция между металлом и материалом сосуда, приводящая к образованию шпинели герцинита  $\text{FeAl}_2\text{O}_4$ . Образующаяся фаза имеет нормальную шпинельную структуру, в которой ионы железа занимают тетраэдрические, а ионы алюминия — октаэдрические положения в кубической гранцентрированной оксидной структуре. Структуры шпинели и  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  почти одинаковы, но в случае  $\text{Al}_2\text{O}_3$  остаются незанятыми те положения, которые в герцините заняты ионами  $\text{Fe}^{2+}$ . Вследствие этого обе эти фазы способны образовывать области твердых растворов при температурах  $> 1500^\circ\text{C}$ .

Шпинель, которая образуется при окислении железа контактирующего с оксидом алюминия, представляет собой фазу, насыщенную  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , и для того чтобы предсказать поведение системы  $\text{Fe}-\text{O}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ , необходимо иметь термодинамическую информацию относительно фазы, насыщенной  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Данные для этой системы были получены в работе [431] в интервале  $700-1600^\circ\text{C}$  при использовании гальванических элементов с твердыми оксидными электролитами. Для низкотемпературной области в качестве электрода сравнения применяли  $\text{Fe}-\text{FeO}$ , а для высоких температур  $\text{Mo}-\text{MoO}_2$ . В качестве электрода, содержащего герцинит, использовали смесь  $\text{Fe}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{FeAl}_2\text{O}_4$ . Уравнение энергии Гиббса, которое было получено при изучении реакции



представляет особый интерес для систем, содержащих жидкое железо, поскольку знание этой энергии делает возможным расчет содержания кислорода в жидком железе в тот момент, когда окисление только началось. Для жидкого железа (при  $t \geq 1536^\circ\text{C}$ ) это уравнение таково:

$$\Delta G^\circ = -146390 + 36,48T.$$

Складывая это уравнение с уравнением для кислорода, растворенного в жидком железе:

$$(\text{O}_2) = 2[\text{O}]_{\text{Fe}} \quad \text{при} \quad \Delta G^\circ = -55850 + 12,15T + 9,15T \lg N_{\text{O}},$$

получаем уравнение, описывающее изменение энергии Гиббса для реакции  $2\text{Fe} + 2[\text{O}] + \text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow 2\text{FeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ :

$$\Delta G^\circ = -90540 + 24,33T + 9,15T \lg N_{\text{O}}.$$

В состоянии равновесия  $\Delta G = 0$ , поскольку у железа, оксида алюминия и герцинита единичные активности. При  $1873\text{ K}$  согласно этому уравнению содержание кислорода равно  $\sim 0,07\%$  (по массе). Значение насыщения для железа, находящегося в контакте с чистым оксидом  $\text{FeO}$  при этой температуре, составляет  $0,22\%$  (по массе). Активность  $\text{FeO}$  в шпинели, находящейся в контакте с железом и  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , следовательно, равна  $0,07/0,22 \approx 1/3$ .

Другим широко применяемым огнеупором является оксид магния. В этом случае химические реакции с расплавленными металлами будут несколько различаться. Растворимость магния в железе практически равна нулю. Но так как

давление паров магния высоко, необходимо рассмотреть следующую химическую реакцию:



При 1600 °С

$$\Delta G_{(q)} = 85000 \quad \text{для} \quad \langle \text{MgO} \rangle = (\text{Mg}) + 0,5 (\text{O}_2), \quad (\text{q})$$

$$\Delta G_{(c)} = -16500 + 8650 \lg N_{\text{O}} 0,5 (\text{O}_2) = [\text{O}]_{\text{Fe}}.$$

Следовательно:

$$-\lg p_{\text{Mg}} = \lg N_{\text{O}} + 8,0 \quad \text{при} \quad 1600 \text{ } ^\circ\text{C}.$$

Давление магния неопределенно. Он испаряется из зоны реакции и конденсируется в более холодных частях системы. Поэтому содержание кислорода в железе будет постепенно увеличиваться вплоть до насыщения при одновременном растворении тигля из оксида магния. Из приведенного уравнения можно получить, что  $C_{\text{O}} = 0,2; 0,02$  и  $0,0002$  % (по массе) при  $p_{\text{Mg}} = 10^{-3}, 10^{-2}$  и  $1$  мм рт. ст. Фишер и Хоффман [432], определявшие концентрации кислорода в железе при выдерживании металла в тиглях из оксида магния, установили, что через 22 ч в железе накапливается 0,15 % О. Для более грубых поверхностей оксида магния скорость накопления кислорода была выше.

Таким образом, хотя сродство магния к кислороду выше, чем сродство алюминия, а растворимость магния в железе ниже, все же следует предпочесть в качестве огнеупорного материала оксид алюминия, поскольку в этом случае механизм реакции оказывается более благоприятным.

Другие, неоксидные огнеупоры можно рассмотреть таким же образом. Грубо говоря, теплота образования огнеупора указывает на возможность его применения, однако в каждом конкретном случае необходим более подробный анализ. Из сульфидов наиболее стабилен моносульфид церия. Среди карбидов и силицидов значительные отрицательные теплоты образования имеют соединения циркония и титана. Некоторое значение в качестве огнеупорных материалов приобретают бориды, однако, к сожалению, их до сих пор не рассматривали в связи с малым количеством имеющихся термодимических данных.

Очевидно, что в значительном числе практических случаев термодимик может помочь в оценке максимальной степени взаимодействия между огнеупором и расплавленным сплавом, хотя недостаточное количество данных может повлиять на точность его расчетов. Знать механизм химического взаимодействия зачастую полезно для уменьшения накопления примесей; можно исключить применение заведомо непригодных систем, что позволит отказаться от дорогостоящих поисковых опытов; возможна проверка применяемых методов. Если, например в каком-то случае было обнаружено большее накопление примесей, чем это следует из термодимической оценки, то можно сделать вывод о побочных реакциях, например с примесями в огнеупоре, которые могут быть устранены.

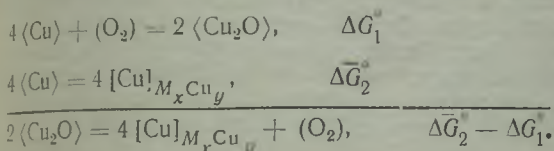
## 15. Окисление сплавов на основе платины и золота

Данные о парциальных молярных энергиях Гиббса были использованы для выяснения вопроса об устойчивости сплавов платины и золота с медью и никелем по отношению к кислороду. Указанные сплавы широко применяют при изготовлении электрических контактов, на которые окисление атмосферным кислородом действует чрезвычайно вредно. Платиновые сплавы с содержанием меди 5—10 % способны сохранять блестящую поверхность при высоких температурах. В Германии делались попытки заменить платиновые сплавы золотыми, в связи с чем проводились исследования их устойчивости к окислению.

Результаты опытов по окислению платиновых и золотых сплавов, содержащих 5—10 % меди, представлены на рис. 117. Все платиновые сплавы медленно окис-

...ются, однако сплавы с содержанием меди 5 и 10 % при температурах соответственно выше 845 и 950 °С не окисляются вовсе. Золотые сплавы окисляются быстрее, причем интенсивность процесса окисления не уменьшается вплоть до температур плавления этих сплавов.

Чтобы объяснить это явление следует рассчитать давление кислорода, находящегося в равновесии с этими сплавами при разных температурах. С известным основанием можно предположить, что только медь в сплавах реагирует с атмосферным кислородом. Поэтому был предложен следующий механизм реакции:



Величина давления диссоциации оксида меди, находящегося в равновесии со сплавом, получена из уравнения

$$\Delta G_1^{\circ} - \Delta \bar{G}_2^{\circ} = -4,574T \lg p_{\text{O}_2}$$

Энергия Гиббса образования оксида меди ( $\Delta G_1^{\circ}$ ) дана в Приложении 6, а энергия Гиббса растворения меди в ее сплавах с платиной и золотом соответственно

$\Delta \bar{G}_2^{\circ}$ , мг/см<sup>2</sup>

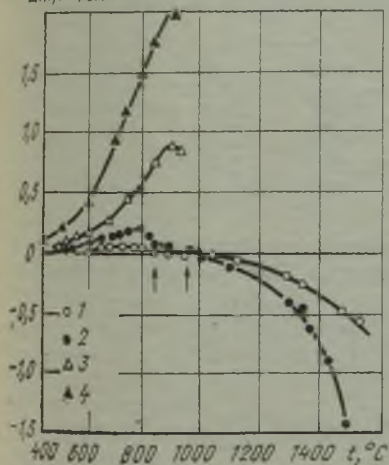


Рис. 117. Скорость окисления сплавов, содержащих медь:

1 — (Pt + 5 % Cu); 2 — (Pt + 10 % Cu); 3 — (Au + 5 % Cu); 4 — (Au + 10 % Cu)

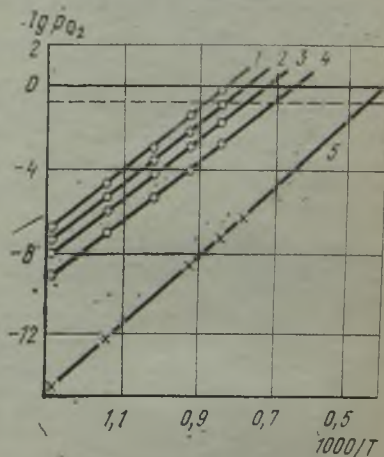


Рис. 118. Давления кислорода над оксидом меди, находящимся в равновесии с чистой медью или со сплавом ее:

1 — Pt + 5 % Cu; 2 — Pt + 10 % Cu;  
3 — Au + 5 % Cu; 4 — Au + 10 % Cu;  
5 — Cu

в Приложении 6. Рассчитанные величины логарифмов давления кислорода отложены в зависимости от  $1/T$  на рис. 118. Горизонтальная линия на диаграмме соответствует давлению кислорода в воздухе. Сплав, имеющий более высокое давление диссоциации, окислению не подвергается. Точки, в которых горизонтальная линия пересекает другие линии на рис. 118, соответствуют температурам, выше которых сплавы остаются на воздухе блестящими. Расчетные температуры хорошо согласуются с экспериментальными величинами, полученными при окислении платиномедных сплавов; 860 °С (расчетная), 845 °С (наблюдаемая) и 940 °С (расчетная), 930—970 °С (наблюдаемая) соответственно являются критическими температурами для сплавов с содержанием меди 5 % и 10 %.

Меньшим значением давлений диссоциации для сплавов золота соответствуют большие скорости окисления (см. рис. 115). Однако непосредственной корреляции этих двух величин не существует, поскольку термодинамические расчеты относятся к состоянию равновесия, а не к кинетике реакции. Единственно, что может быть предсказано, это температуры, выше которых сплав не будет тускнеть на воздухе (см. рис. 116).

Необходимо подчеркнуть, что для полного решения проблемы необходимо учитывать по меньшей мере еще два фактора: отношение молекулярного объема образующегося оксидного слоя к молекулярному объему исходного сплава и механизм диффузии в оксидном слое. Однако рассмотрение этих факторов не входит в задачи данной монографии. Можно сослаться на оригинальную работу [433] и более подробное исследование окисления платиноникелевых сплавов [434]. В этих работах показан подход к решению металлургических проблем подобного типа с кинетической и с термодинамической точек зрения.

## 16. Окисление железохромовых сплавов

Твердые  $\alpha$ -растворы хрома в железе любых составов с о. ц. к. решеткой существуют при температурах  $> 1392^\circ\text{C}$ ; при более низких температурах в некотором интервале концентраций существуют обогащенные железом фазы с г. ц. к. решеткой твердые  $\gamma$ -растворы. Термодинамические свойства  $\alpha$ -растворов рассмотрены Мюллером и Кубашевским, а также в работе [435]. Ниже приведены парциальные термодинамические характеристики железохромовых сплавов при высоких температурах:

$N_{\text{Cr}}$	0,05	0,10	0,15	0,20	0,25
$\Delta H_{\text{Cr}}$	5415	4860	4335	3840	3375
$\Delta \bar{S}_{\text{Cr}}$	8,162	6,584	5,609	4,878	4,274
$\Delta \bar{H}_{\text{Fe}}$	15	60	135	240	375
$\Delta \bar{S}_{\text{Fe}}$	0,109	0,233	0,371	0,524	0,700

Для полной характеристики термодинамических свойств системы необходимо иметь информацию об оксидах. Уравнения энергии Гиббса будут следующими:

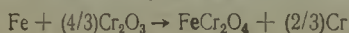
$$\Delta G^\circ = -124\,100 + 29,90T \text{ для } 2 \langle \text{Fe} \rangle + (\text{O}_2) \rightarrow 2 \langle \text{FeO} \rangle,$$

$$\Delta G^\circ = -178\,500 + 41,40T \text{ для } \frac{4}{3} \langle \text{Cr} \rangle + (\text{O}_2) \rightarrow \frac{2}{3} \langle \text{Cr}_2\text{O}_3 \rangle,$$

$$\Delta G^\circ = -151\,400 + 34,7T \text{ для } 2 \langle \text{Fe} \rangle + (\text{O}_2) + 2 \langle \text{Cr}_2\text{O}_3 \rangle \rightarrow 2 \langle \text{FeCr}_2\text{O}_4 \rangle.$$

Можно сделать вывод, что из всех возможных систем сплав—оксид в тройной системе Fe—Cr—O наиболее низкий потенциал кислорода будет иметь система Cr—Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, затем FeCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, а оксиды железа будут образовываться только при значительно более высоких давлениях кислорода. Данные для оксидов представлены на диаграмме Эллингама (рис. 119).

Экспериментальные доказательства механизма окисления при  $1000^\circ\text{C}$ , приведенные в работах [436], свидетельствуют о том, что сплавы, содержащие более 15% Cr, предохраняются от коррозии вследствие образования FeCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Сплавы с меньшим содержанием хрома окисляются, образуя многослойную оксидную пленку, состоящую из смеси FeO и FeCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, контактирующей с металлом, затем из слоя Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, содержащего ионы Cr<sup>3+</sup> в октаэдрических положениях, и, наконец, из слоя Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Очевидно, что наиболее стабильный оксид Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> не играет никакой роли в механизме реакции. Однако после проведения термодинамического анализа возникает ряд вопросов, которые в основном связаны с относительной стабильностью Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и FeCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Константа равновесия реакции замещения





дает информацию о том, куда будет смещена реакция в зависимости от интервала состава сплава. Если активность оксидных фаз равна единице, то константа

$$K = a_{Cr}^{2/3} / a_{Fe}.$$

Подставляя соответствующие значения (активности железа и хрома взаимосвязаны, поскольку  $N_{Cr} = 1 - N_{Fe}$ ), можно показать, что реакция смещена влево, когда содержание хрома в сплаве соответствует очень высоким степеням

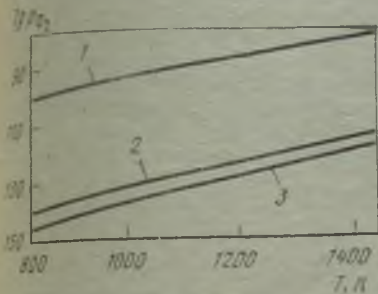


Рис. 119. Диаграммы Эллингама для оксидов FeO, FeCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> и Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:  
1 — 2Fe + O<sub>2</sub> → 2FeO; 2 — Fe + 2Cr + 2O<sub>2</sub> → FeCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>; 3 — 4/3Cr + O<sub>2</sub> → 2/3Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

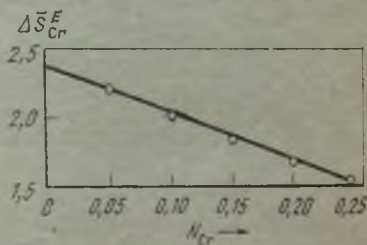


Рис. 120. Избыточная парциальная энтропия хрома в разбавленных железо-хромовых сплавах

разбавления. Используя данные для образования оксидов, получаем для реакции замещения:

$$\Delta G^\circ = 13550 - 3,35T; \quad K = a_{FeCr_2O_4} a_{Cr}^{2/3} / (a_{Cr_2O_3}^{4/3} a_{Fe}).$$

Поскольку, когда реакция протекает слева направо, активность железа близка к единице, то для энергии Гиббса в качестве достаточно хорошего приближения можно записать:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K = -(2/3) \Delta_{\mu Cr}.$$

Чтобы перевести величины химических потенциалов в концентрации хрома в сплаве, необходимо получить уравнение, связывающее потенциал и мольную концентрацию хрома в широком интервале температур. Используя упоминавшиеся результаты Мюллера и Кубашевского, мы рассчитали избыточные парциальные энтропии хрома для разных составов. Зависимость этих величин от состава представлена на рис. 120, причем при низких значениях  $N_{Cr}$  получена достаточно хорошая корреляция. Результаты описываются уравнением

$$\Delta \bar{S}_{Cr}^E = 2,4 - 3,6N_{Cr},$$

однако для концентраций хрома  $< 1\%$  необходимо принять постоянную величину 2,40. Вид кривой интегральной теплоты смешения свидетельствует об образовании истинных растворов; в соответствии с результатами [144] зависимость может быть описана уравнением

$$\Delta H^M = 6000N_{Fe}N_{Cr}.$$

При  $N_{Cr} = 0,01$  это соответствует парциальной теплоте растворения хрома:

$$\Delta \bar{H}_{Cr} = 6000N_{Fe}^2 = 5880.$$

Следовательно, уравнение для парциальной энергии Гиббса хрома в растворе железа будет следующим:

$$\Delta \bar{G}_{Cr} = 5880 - 2,4T + 4,57T \lg N_{Cr}; \quad (N_{Cr} < 0,01).$$

По изменению энергии Гиббса для реакции замещения можно рассчитать значения  $N_{Cr}$  для условий равновесия с железом Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и FeCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> при разных

температурах:

$T, K$	800	1000	1200	1400
$\Delta G_3^0, \text{ ккал}$	10,87	10,20	9,53	8,86
$N_{Cr}$	$3 \cdot 10^{-6}$	$7,9 \cdot 10^{-5}$	$7,1 \cdot 10^{-4}$	$3,4 \cdot 10^{-3}$

Если содержание хрома в системе превышает приведенные значения, то хром вытесняет железо из  $FeCr_2O_4$  с образованием  $Cr_2O_3$ . Эти результаты свидетельствуют о том, что  $Cr_2O_3$  всегда будет являться первичным продуктом окисления железохромовых сплавов при этих температурах, за исключением тех случаев, когда сплавы содержат хрома  $< 1,5\%$  и окисляются при температурах выше 1400 К. При более низких температурах образование  $FeCr_2O_4$  должно происходить в результате вторичной реакции между  $FeO$  и  $Cr_2O_3$ . Вероятно, этим можно объяснить наблюдаемое в процессе окисления при 1000 °С образование  $FeCr_2O_4$  под исходной поверхностью. Доказательством этому служит обнаружение после окисления между слоем  $FeO$  и  $FeO-FeCr_2O_4$  инертных меток, первоначально находившихся на поверхности сплава.

## Глава V

### ТЕРМОХИМИЧЕСКИЕ ДАННЫЕ

Таблицы, помещенные в этой части монографии, содержат сведения о теплотах (энтальпиях) образования, превращения, плавления и испарения, стандартных энтропиях, давлениях паров и теплоемкостях (молярных теплотах) элементов, галогенидов металлов, халькогенидов, сульфатов, нитридов, фосфидов, карбидов, карбонатов, силицидов, силикатов и интерметаллических соединений. Из всех имевшихся к 1976 г. значений авторы приводят те, которые они считают наиболее достоверными.

#### 1. Теплоты образования, энтропии и теплоты плавления

В задачу авторов не входило составление совершенно нового набора термодимических характеристик веществ, применяемых в металлургии. Во-первых, такая задача превышала бы возможности авторов, а во-вторых, задачей составителей таблиц является достижение максимально возможной совместимости табулируемых значений, полученных в разных странах. В связи с этим для составления таблиц было использовано несколько имевшихся обзоров.

Величины стандартных энтропий и теплот образования основных веществ ( $CO_2$ ,  $H_2O$  и т. д.) были намеренно приняты такими же, как в обзоре CODATA [861], они включены в настоящие таблицы и обозначены как «ключевые значения».

Национальное Бюро Стандартов составило в 1952 г. прекрасный обзор «Циркуляр 500» [198]. Эти данные периодически обновлялись и публиковались в сообщениях НБС [270, 918], а также и в некоторых специальных сообщениях [860]. Недостатком таблиц, приведенных в работе [918], является то, что невозможно в точности понять, каким образом получены оценочные данные. Однако НБС всегда готово предоставить такую информацию об индивидуальных веществах заинтересованным лицам. Подобный обзор был составлен также Московским институтом высоких температур [907]. Насколько известно авторам, опубликованы данные для соединений элементов следующих групп: He, F, O, N, C, B, Zn, Cu и Fe (VIII группа).

В упомянутых работах ученых США и СССР содержатся термодимические величины для соединений и водных растворов при комнатной температуре. Во второй из них, кроме того, приведены теплоты и энтропии перехода, плавления и испарения. В таблицах JANAF [817], содержатся данные для большого числа неорганических соединений. Особую ценность представляет полный набор данных для газообразных частиц; в случае необходимости недостающую информацию

можно получить методом оценки. Величины теплоемкостей и энтропий часто получаются этим способом по значениям молекулярных констант.

Были использованы также критические обзоры индивидуальных групп веществ, в частности сообщения Национальной физической лаборатории (NFL) по силикатам [902], другим двойным оксидам [840], силицидам [959], магнию [963] и сплавам щелочных металлов [971], соединениям элементов III—V групп [747]. Имеется также очень хороший обзор, касающийся термодинамических свойств сульфидов, селенидов и теллуридов металлов [854]. В обзорах Международного агентства по атомной энергии содержатся аналогичные данные для соединений и сплавов ниобия, тантала, бериллия, тория и циркония [755], данные для соединений урана рассмотрены в работе [399]. Более ранние обзоры [22—27], [121—126] все еще очень полезны.

Таблицы [99] явились, помимо уже упомянутых обзоров, источником термодинамических данных для интерметаллических соединений.

Как можно видеть из нового списка литературных источников, было использовано большое число оригинальных работ. В тех случаях, когда их результаты приводили к необходимости пересмотра ранее сделанной оценки или содержали новые значения величин, были проведены соответствующие изменения.

## 2. Давления паров

Давления паров и теплоемкости приведены в отдельных таблицах в виде формул, включающих температурные коэффициенты.

Келли собрал данные о давлениях паров неорганических веществ [120] и с их помощью вычислил величины теплот испарения. Бреввер [25] критически рассмотрел данные об испарении галогенидов металлов и определил температуры кипения и теплоты испарения веществ, для которых отсутствовали экспериментальные данные. В обзоре [239] приведены средние значения давлений паров для многих неорганических соединений и содержится ряд ссылок на соответствующие работы. Халтгрэн с сотрудниками заново оценили данные по испарению металлов [99].

При написании этой книги в ряде случаев возникала необходимость приспособить некоторые из прежних формул к более поздним данным. Некоторые формулы были упрощены, а область применения других — расширена за счет введения члена  $c_p$  в соответствии с методом, описанным Келли.

Авторы полагают, что более удобно выражать давления паров в миллиметрах ртутного столба. Во-первых, для многих практических целей желательно знать давление в общепринятых, хотя и вытесняемых из употребления единицах. Во-вторых, неорганические вещества редко испаряются в виде индивидуальных частиц: обычно они ассоциируют или диссоциируют. Поэтому давление паров редко соответствует истинным значениям энергии Гиббса. Таким образом, значения температур кипения при нормальных условиях большей частью относятся к реальным температурам кипения, а не к соответствующим величинам для частиц, указанным в таблицах. Многие из уравнений давлений паров в Приложении 4 были получены с помощью второго закона термодинамики, причем величины  $\Delta c_p$  часто являются оценочными. Для ряда газообразных частиц авторы таблиц JANAF оценили стандартные энтропии и теплоемкости, а затем с помощью третьего закона термодинамики получили значения энергии Гиббса для испарения и определили стандартные теплоты (см. Приложение 1).

## 3. Теплоемкости

Формулы для теплоемкостей можно найти в раннем обзоре Келли [124]. Некоторые из них были модифицированы одним из авторов этой книги [148]. Более поздние экспериментальные данные также включены в таблицы, при этом приведены ссылки на литературные источники.

Уравнения, полученные методом оценки, взяты из публикации Келли или получены самими авторами. Они основаны на величинах теплоемкости при комнатной температуре и на оценочных данных для следующей точки перехода. Точность этих данных должна быть достаточной для термодинамических расчетов.

#### 4. Общая часть

При составлении таблиц была сделана попытка определить вероятные пределы точности для каждой величины. Следует отметить, что эти пределы не обязательно совпадают с теми, которые указаны авторами оригинальных работ. Была сделана попытка установить необходимые пределы точности определяемых величин. Авторы предпочитают указывать более широкие пределы точности. Это является оправданным и потому, что большое число значений, заново определенных после выхода первого издания, выходит за пределы того интервала, который был установлен ранее. В наши дни стало обычным для исследователя относиться с большим доверием к точности применяемого им метода измерения, однако при этом часто не уделяется должного внимания однородности конечного продукта, чистоте применяемых веществ и некоторым другим, трудно учитываемым факторам. Обычно не имеет смысла выражать термодимические величины четырьмя и более десятичными знаками. Так, величина 80573 кал является неточной даже в сотнях, поэтому окончание 73 является совершенно лишним. Иногда среднее значение определяется по данным, различающимся, например, более чем на 200 кал, однако его нередко указывают с точностью  $< 200$  кал. Поэтому авторы приносят свои извинения тем лицам, которые увидят в книге свои данные с указанием большей погрешности, чем они сами оценивали ее; авторы полагают, что в случае необходимости и с их собственными результатами будут обращаться столь же безжалостно.

При оценке точности стандартных энтропий Келли исходил именно из этих соображений, поэтому его данные в большинстве случаев следует считать правильными [125].

Полученные приближенным методом и не проверенные данные могут содержать очень большую и притом неопределенную погрешность. Эти данные, а также величины, в отношении которых у авторов имелись сомнения, заключены в круглые скобки.

Была также сделана попытка оценить некоторые термодимические величины, которые до сих пор не определялись. Такие расчеты оказалось легче осуществить для энтропий, теплот плавления и испарения, чем для теплот образования, однако, как уже упоминалось, именно знание теплоты образования является наиболее важным для расчета свободной энергии. Некоторые методы таких оценок описаны в гл. III. Полученные значения даны в таблицах курсивом. Пределы точности таких данных оценивались в предположении о том, что свойства каждого из соединений являются обычными, а не представляют какого-либо исключения, которое невозможно предвидеть на основании современных теоретических знаний. Иногда вычисленные величины оказываются даже более надежными, чем найденные опытным путем. Такие случаи особо отмечаются в таблицах.

Было бы желательно обсудить все значения, приведенные в таблицах, по меньшей мере те, которые отличаются от приведенных в предшествующих обзорах. Авторы также чувствуют себя виноватыми перед проводившими измерения исследователями за то, что не указывают их имен, а ссылаются только на авторов немногочисленных обзоров.

Ссылки на данные, которые не рассматривались в более ранней обзорной работе, но которые либо подтверждают приведенное в ней значение, либо не могут считаться достаточно надежными, чтобы служить основанием для его изменения, помещены после ссылок на обзор. Ссылки на данные, которые значительно отличаются от приведенных в таблицах, но считаются менее надежными, заключены в круглые скобки. Если новые данные уточняют прежние значения, то ссылки на них даются первыми. После них приводится ссылка на критический обзор, содержащий данные более ранних работ. Принятый порядок расположения ссылок позволяет, таким образом, судить о надежности соответствующих данных. Это относится и к оценочным данным, приведенным в предыдущих работах.

Химические символы веществ приводятся в алфавитном порядке. Любой другой порядок, даже оправданный логически, связан с большой затратой времени на поиски. Соединения того или иного элемента расположены в следующем порядке: галогениды, оксигалогениды, окислы, сульфиды, сульфаты, селениды, теллуриды, нитриды, фосфиды, арсениды, антимиониды, висмутиды, карбиды,

карбонаты, силициды, силикаты, интерметаллические соединения. Указанный порядок применяется во всех таблицах.

В Приложении 1 приведены также данные о структуре кристаллических решеток рассматриваемых веществ, краткое описание некоторых основных структур дано в Приложении 2. Особое внимание уделяется изоморфизму, имеющему более существенное значение для термохимика, чем детали структуры.

Хорошо известно, что многие неорганические соединения, особенно соединения переходных металлов, стабильны при составах, отличных от стехиометрических. Многие соединения металлов обладают значительными областями гомогенности. Информация о нестехиометрической природе соединений приведена в последнем столбце таблицы Приложения 1. Для ранних работ информация была получена из работы Андерсона [8]. Если не указана температура, при которой эти соединения будут стабильными, это означает, что область стабильности еще точно не определена.

## 5. Вычисления энергии Гиббса

Изменение энергии Гиббса можно вычислить из данных о теплотах образования, энтропии и теплоемкостях по уравнению (34а) либо в случае приближенных расчетов по уравнению (32а), используя оценочные величины  $\Delta c_p$ .

Полученные на основании уравнения (34а) выражения для энергии Гиббса, часто приводимые в литературе [117, 122, 123], обычно состоят из пяти или шести членов. Они чрезвычайно громоздки, и сложность их нередко создает ложное представление о высокой точности, которой они в действительности не обладают. Такие формулы нужно по возможности упрощать; это не требует больших усилий, но зато избавит тех, кто пользуется ими, от большого количества арифметических расчетов, не говоря о том, что с упрощенными формулами можно гораздо быстрее оценить числовое значение.

Уравнение (36) является вполне удовлетворительным для приближенных расчетов. В большинстве обычных расчетов можно учитывать  $\Delta c_p$  при его постоянном значении. Если данные о теплоемкости отсутствуют, можно приближенно оценить величину  $\Delta c_p$ . Приведем два примера.

1. Кэй-Томпсон в подробном обзоре данных об энергиях Гиббса предложил для интегральной свободной энергии образования оксида циркония следующее выражение:

$$\Delta G_T^\circ = -259\,000 + 8,64T \lg T - 5,14 \cdot 10^{-3} T^2 + \\ + 0,889 \cdot 10^5 T^{-1} + 171,4 T^{1/2} + 20T. \quad (\alpha)$$

Простое решение уравнения (32а) с использованием величин теплоты образования и энтропии без учета теплоемкостей приводит к формуле:

$$\Delta G_T^\circ = -258\,500 + 46,5T. \quad (\beta)$$

При оценке  $\Delta c_p^\circ$  для оксидов, образованных твердым металлом и газообразным кислородом, получается величина 3 кал/(моль·град); добавляя эту величину  $\Delta c_p^\circ$  к уравнению (β), получаем:

$$\Delta G_T^\circ = -259\,400 - 6,9T \lg T + 66,1T. \quad (\gamma)$$

Наконец, уравнение Кэй-Томпсона можно упростить, опуская треть, четвертое и пятое слагаемые при вычислении значений свободной энергии для произвольно выбранных температур 300, 700 и 1200 К. В результате получим формулу

$$\Delta G_T^\circ = -260\,300 - 10,15T \lg T + 77,1T. \quad (\delta)$$

В табл. 23 сопоставлены значения свободной энергии, полученные из указанных четырех формул для четырех температур. Величины, вычисленные с помощью уравнений (α), (γ) и (δ), различаются не более чем на 1 ккал; обычно они являются более близкими. Ошибка определения теплот образования составляет ± 1 ккал, к этому следует добавить ошибки определения энтропий и теплоемкостей. Для

Т а б л и ц а 23. Значения свободной энергии Гиббса, рассчитанные по формулам (α)—(i)

Формула	ΔG, ккал, при температуре, К			
	300	500	1000	1500
$\langle Zr \rangle + \langle O_2 \rangle = \langle ZrO_2 \rangle$				
α	-244,70	-235,520	-214,55	-193,66
β	-244,55	-235,250	-212,00	-188,75
γ	-244,68	-235,660	-214,00	-193,10
δ	-244,68	-235,440	-213,65	-192,90
$\langle Ca \rangle + \frac{1}{2} \langle O_2 \rangle = \langle CaO \rangle$				
ε	-144,23	-139,28	-127,35	—
ζ	-144,40	-139,42	-126,94	—
η	-144,38	-139,49	-127,68	—
θ	-144,22	-139,26	-127,35	—
i	-144,21	-138,49	-127,66	—

термохимических расчетов уравнение (δ) является не менее точным, чем (α); даже уравнение (γ), включающее оценочные значения  $\Delta c_p$ , может считаться удовлетворительным. Уравнение (β) дает величины, заниженные почти на 5 ккал, вследствие чего это уравнение можно использовать лишь для очень приближенных расчетов.

2. Аналогичное сравнение можно сделать для величин энергии Гиббса образования оксида кальция.

Кэй-Томпсон [117] приводит следующее уравнение:

$$\Delta G_T^\circ = -152\,879 - 0,17T \lg T - 0,66 \cdot 10^{-3} T^2 + 0,54 \cdot 10^5 T^{-1} + 85,67 T^{1/2} + 23,85 T. \quad (\epsilon)$$

Упрощая эту формулу, получим:

$$\Delta G_T^\circ = -152\,220 - 3,45 T \lg T + 35,22 T. \quad (\theta)$$

Согласно (27а):

$$\Delta G_T^\circ = -151\,900 + 24,96 T, \quad (\zeta)$$

откуда с учетом оценочного значения теплоемкости  $\Delta c_p^\circ = 1,5$  кал/град:

$$\Delta G_T^\circ = -152\,350 - 3,45 T \lg T + 35,02 T, \quad (\eta)$$

что почти идентично уравнению (θ).

Если величины  $\Delta c_p^\circ$  имеют такой малый порядок, как в данном примере, то энергию Гиббса легко можно выразить линейным соотношением. Вместо того, чтобы использовать значения  $\Delta H_{298}^\circ$  и  $\Delta S_{298}^\circ$ , относящиеся к комнатной температуре, более удобно получить средние значения  $\Delta H_x$  и  $\Delta S_x$  для рассматриваемого температурного интервала. Такой метод был применен для ряда оксидов в работе [191], авторы которой получили для CaO выражение

$$\Delta G_T^\circ = -151\,320 + 23,66 T. \quad (i)$$

Значения, определенные по этой формуле, приведены в табл. 23. В этом случае также различия между уравнениями (ε), (η) и (θ) не превышают ошибки

определения теплоты образования ( $\pm 300$  кал/моль), и даже линейное уравнение (i) приводит к хорошему совпадению с многочленными формулами.

Другие примеры, подтверждающие адекватность двухчленной формулы, приведены в работе [191].

Некоторыми авторами выведены уравнения свободной энергии для неорганических веществ. Наиболее часто мы использовали публикации по оксидам [191, 193], сульфидам [192] и карбидам металлов [189], по нитридам [184] и хлоридам металлов [255]. Для уравнений, полученных авторами на основании данных в Приложениях 1—5, номера ссылок не приводятся.

Некоторые бинарные системы, в частности оксиды, сульфиды, нитриды и карбиды переходных металлов, не подчиняются закону Дальтона и могут проявлять стабильность при составах, отличных от стехиометрических. Это означает, что в случае металла или соединения один или оба из составляющих элементов могут входить в состав твердого или жидкого раствора. В таких случаях необходимо четко указывать, соответствует ли уравнение энергии Гиббса уравнению химической реакции или оно относится только к области гетерогенности, находящейся между пределами растворимости. Исследователи, к сожалению, не всегда тщательно определяют состав конденсированных фаз, находящихся в равновесии с газовыми смесями, в результате чего природа химической реакции зачастую оказывается точно не определенной. Такие величины энергии Гиббса можно рассматривать только как приближенные.

## 6. Данные для металлических растворов

В Приложении 7 приведены данные о парциальных и интегральных термодинамических величинах для металлических растворов. Интегральные величины даны для ряда составов при атомных долях элемента, указанного вторым в 1-м столбце, равных 0,1, 0,3, 0,5, 0,7 и 0,9. Парциальные величины, кроме того, указаны для атомной доли 0,0, соответствующей бесконечному разбавлению.

Для полного описания системы необходимо комбинировать значения  $\Delta H$ ,  $\Delta \bar{H}_i$  и  $\Delta S^E$ ,  $\Delta \bar{S}_i^E$ .

В тех случаях, когда в таблицах приводятся только данные для избыточных энергий Гиббса ( $\Delta G^E$ ,  $\Delta G_i^E$ ), избыточные энтропии принимаются равными нулю.

Очевидно, что данные в Приложении 7 достаточны для полного термодинамического описания только относительно простых систем, поэтому читателю рекомендуется обращаться к цитированным источникам, из которых наиболее употребительными являются таблицы [99]. Аналогичным более ранним источником является работа [307]. В случае необходимости следует обращаться к оригинальным работам, в частности для тех систем, для которых имеются пропуски в таблицах, указывающие на неполную информацию.

Греческие буквы после значений теплоты или энтропии в таблицах относятся к соответствующим фазам, однако они опущены в тех случаях, когда фазовое состояние очевидно.

Следует указать, что число знаков в индивидуальных величинах зачастую связано с проведением расчетов на ЭВМ и не отражает их точности, которая значительно изменяется, например от 50 до 500 кал/моль при  $N = 0,5$  для энтальпий и от 0,1 до 0,5 кал/(К·моль) для энтропий. Однако совпадение величин энергии Гиббса для индивидуальных фаз является значительно более близким. Напротив, ни в одном из случаев нельзя гарантировать совпадение табличных величин с данными диаграмм равновесий. В настоящее время проводится работа по согласованию всех термодинамических данных с данными о фазовых границах для разных систем, однако этот процесс очень трудоемкий.

В таблицах приведены те температуры, для которых были рассчитаны теплоты и энтропии. В ходе экспериментальных исследований накапливается все большее число данных, свидетельствующих об отклонениях от правила Ноймана—Коппа. Однако оценки с использованием этого правила, т. е. предположения  $\Delta c_p = 0$ , только в исключительных случаях приводят к возникновению значительных ошибок. Следовательно, в большинстве расчетов такими отклонениями можно пренебречь.

ПРИЛОЖЕНИЯ

Приложение 1. Теплоты образования, стандартные энтропии и структуры

Вещество	$\Delta H_{298}^\circ$ ккал·моль	Литература	$S_{298}^\circ$ кал/(К·моль)	Литература	$r_{\text{превр.}}^\circ \text{C}$	$t_{\text{пл.}}^\circ \text{C}$	$t_{\text{квп.}}^\circ \text{C}$	Структура
1	2	3	4	5	6	7	8	9
$\langle \text{Ag} \rangle$	0	—	10,20±0,05	[125]	—	960,8	2200	См. Приложение 2
$\langle \text{AgF} \rangle$	-49,2±0,9	[907]	20,0±3,0	—	—	435	1150	NaCl
$\langle \text{AgF}_2 \rangle$	-85,9±2,5	[907]	—	—	—	(690)	—	—
$\langle \text{AgF}_3 \rangle$	-30,37±0,02	—	23,0±0,05	—	—	455	1550	NaCl
$\langle \text{AgCl} \rangle$	-24,06±0,2	[907]	25,6±0,1	[125]	—	424	1560	NaCl
$\langle \text{AgBr} \rangle$	-6,3	[907]	36,8	[907]	—	—	—	—
$\langle \text{AgBrO}_3 \rangle$	-14,8±0,1	[907]	27,6±0,4	[125]	136,	554	1500	ZnS
$\langle \text{AgI} \rangle \alpha$	—	—	—	—	147, 430	—	—	—
$\langle \text{Ag}_2\text{O} \rangle$	-7,3±0,1	[22]	29,1±0,3	[125]	—	—	—	Cu <sub>2</sub> O
$\langle \text{Ag}_2\text{S} \rangle$	-7,6±0,2	[307]	34,3±0,4	[635]	176, 586	830	—	ZnS
$\langle \text{Ag}_2\text{SO}_4 \rangle$	-171,4±0,15	[907]	47,76±0,1	[907]	427	660	—	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
$\langle \text{Ag}_2\text{Se} \rangle$	-10,4±0,2	[854]	35,9±0,2	[854]	133	897	—	ZnS
$\langle \text{Ag}_2\text{Te} \rangle$	-8,6±0,1	[854]	36,7±0,5	[854]	—	959	—	Орторомб.
$\langle \text{Ag}_3\text{N} \rangle$	+61,0±3,0	[81]	—	—	—	—	—	Г. ц. к.
$\langle \text{AgNO}_3 \rangle$	-29,76±0,16	[907]	33,68±0,1	[907]	160	210	—	—
$\langle \text{AgP}_2 \rangle$	-10,7±2,0	[307]	(21,0)	[307]	—	—	—	CuP <sub>2</sub>
$\langle \text{AgP}_3 \rangle$	-16,5±2,5	[307]	(25,2)	[307]	—	—	—	—
$\langle \text{Ag}_2\text{CO}_3 \rangle$	-120,8±2,0	[138]	40,0±0,9	[125]	—	—	—	—
$\langle \text{Al} \rangle$	0	—	6,77±0,05	[125]	—	660	2520	Ag
$\langle \text{Al} \rangle$	+78,7±0,5	[99]	39,3±0,1	[99]	—	—	—	—
$\langle \text{AlH}_3 \rangle$	-2,75±0,15	[827]	7,0±1,1	—	—	—	—	Гексагон.
$\langle \text{AlF} \rangle$	-63,4±0,8	[817]	51,4±0,1	[345]	—	—	—	—
$\langle \text{AlF}_3 \rangle$	-361,0±0,3	[817]	15,89±0,1	[379]	455	—	1276	Ромбоэдр.
$\langle \text{AlF}_3 \rangle$	-289,04±0,16	[817]	66,15±0,2	[817]	—	—	—	—
$\langle \text{Al}_2\text{F}_6 \rangle$	-629,45±4,0	[817]	92,5±3,0	[817]	—	—	—	—
$\langle \text{AlCl} \rangle$	-12,3±1,0	[817]	54,45±0,03	[817]	—	—	—	—
$\langle \text{AlCl}_3 \rangle$	-168,65±0,2	[817]	26,12±0,1	[817]	—	(193)	181	Гексагон.



1	2	3	4	5	6	7	8	9
$\langle AlCl_3 \rangle$	$-139,7 \pm 0,7$	[817]	$75,12 \pm 1,0$	[817]	—	—	—	—
$\langle Al_2Cl_6 \rangle$	$-309,64 \pm 0,8$	[817]	$113,65 \pm 1,0$	[817]	—	—	—	—
$\langle AlBr \rangle$	$+3,8 \pm 3,0$	[817]	57,25	[817]	—	—	—	—
$\langle AlBr_3 \rangle$	$-122,15 \pm 0,2$	[797]	$43,08 \pm 0,3$	[817]	—	97	255	—
$\langle AlBr_3 \rangle$	$-98,2 \pm 0,4$	[817]	$83,43 \pm 0,3$	[817]	—	—	—	—
$\langle Al_2Br_6 \rangle$	$-231,3 \pm 5,0$	(907)	$124,4 \pm 4,0$	[907]	—	—	—	—
$\langle AlI \rangle$	$+14,3 \pm 2,0$	[817]	59,24	[817]	—	—	—	—
$\langle AlI_3 \rangle$	$-73,9 \pm 1,5$	[817]	$45,3 \pm 2,0$	[817]	—	191	385	—
$\langle AlI_3 \rangle$	$-49,0 \pm 1,8$	[817]	86,78	[817]	—	—	—	—
$\langle Al_2I_6 \rangle$	$-121,0 \pm 3,0$	[817]	139,6	[817]	—	—	—	—
$\langle AlOF \rangle$	$-145,0 \pm 3,5$	[903]	55,97	[817]	—	—	—	—
$\langle AlOCl \rangle$	$-84,4 \pm 2,5$	[903]	$59,47 \pm 0,7$	[907]	—	—	—	—
$\langle AlOCl \rangle$	$-189,6 \pm 0,3$	[817]	$13,0 \pm 1,0$	[817]	—	—	—	—
$\langle AlCl_3 \cdot 6H_2O \rangle$	$-643,7 \pm 0,9$	(918)	$76,03 \pm 0,4$	[905]	—	—	—	—
$\langle Al_2O_3 \rangle$	$-400,9 \pm 1,5$	[72]	$12,2 \pm 0,1$	[129, 125]	1000	2050	—	$Cr_2O_3$
$\langle Al_2O_3 \cdot H_2O \rangle$	$-479,0 \pm 2,0$	[907]	$16,83 \pm 0,07$	[907]	—	—	—	—
$\langle Al_2O_3 \cdot 3H_2O \rangle$	$-618,2 \pm 0,8$	[907]	$33,5 \pm 0,2$	[907]	—	—	—	—
$\langle Al_2S_3 \rangle$	$-172,9 \pm 4,0$	[113, 198]	$29,5 \pm 3,3$	—	—	1100	—	Гексагон.
$\langle Al_2Se_3 \rangle$	$-129,0 \pm 3,5$	[213, 113]	37,5	—	—	950	—	Вюрцита
$\langle Al_2Te_3 \rangle$	$-76,2 \pm 0,8$	[854]	$45,0 \pm 4,0$	—	—	900	—	—
$\langle Al_2(SO_4)_3 \rangle$	$-822,6 \pm 0,5$	[907]	$57,17 \pm 0,3$	[907]	—	—	—	Орторомб.
$\langle AlN \rangle$	$-76,1 \pm 0,5$	[907]	$4,82 \pm 0,03$	[907]	—	—	—	Вюрцита
$\langle AlP \rangle$	$-39,3 \pm 0,7$	[907, 908]	$11,3 \pm 1,0$	[907]	—	—	—	—
$\langle AlAs \rangle$	$-29,3 \pm 1,2$	[908]	$14,4 \pm 1,0$	[907]	—	1740	—	—
$\langle AlSb \rangle$	$-12,0 \pm 0,1$	[99]	$15,53 \pm 0,1$	[99]	—	1080	—	ZnS
$\langle AlPO_4 \rangle$	$-414,2 \pm 0,4$	[906]	$21,7 \pm 0,1$	[54]	580, 705	2000	—	Гексагон.
$\langle Al_6Si_2O_{13} \rangle$	$+4,1 \pm 0,5$	[840]	$65,7 \pm 0,1$	[840]	—	1850	—	—
$\langle Al_2TiO_5 \rangle$	$-2,0 \pm 2,0$	[840]	$26,2 \pm 0,2$	[303]	—	1590	—	$Ti_2O_5$
$\langle Al_4C_3 \rangle$	$-51,55 \pm 2,0$	[817]	$21,2 \pm 0,1$	[817]	—	2200	—	—
$\langle AlB_2 \rangle$	$-16,0 \pm 2,5$	—	—	—	—	1975	—	—
$\langle AlB_{12} \rangle$	$-48,0 \pm 3,0$	—	—	—	—	2070	—	—

Вещество	$\Delta H_{298}^\circ$ , ккал/моль	Литература	$S_{298}^\circ$ , кал/(К·моль)	Литература	$f_{прерв.}^\circ$ , °C	$f_{пл.}^\circ$ , °C	$f_{кип.}^\circ$ , °C	Структура
1	2	3	4	5	6	7	8	9
$\langle 9Al_2O_3 \cdot 2B_2O_3 \rangle$	$-24,5 \pm 5,3$ *1	[840]	156,3	[840]	—	1950	—	—
$\langle Al_4B_2O_9 \rangle$	$-16,6 \pm 1,2$ *1	[840]	37,2	—	—	1035	—	—
$\langle As \rangle$	0	—	$8,53 \pm 0,1$	[99]	—	субл.	603	См. приложение 2
$\langle As_2 \rangle$	$+52,82 \pm 1,7$	[99]	57,55	[99]	—	—	—	—
$\langle As_3 \rangle$	$+36,64 \pm 0,4$	[99]	78,23	[99]	—	—	—	—
$\langle AsH_3 \rangle$	$+15,9 \pm 4,0$	[509]	$53,2 \pm 0,05$	[325]	$-167,6$	$-116,9$	$-62,5$	—
$\langle AsF_3 \rangle$	$-228,7 \pm 0,8$	[907]	$43,3 \pm 0,1$	[907]	—	$-6$	58	—
$\langle AsF_3 \rangle$	$-220,2 \pm 0,8$	[907]	$69,06 \pm 0,1$	[907]	—	—	—	—
$\langle AsF_5 \rangle$	$-295,6 \pm 2,0$	[392]	$75,8 \pm 2,9$	—	—	$-80$	$-53$	—
$\langle AsCl_3 \rangle$	$-64,8$	[907]	$77,97 \pm 0,15$	[907]	—	$-16$	130	—
$\langle AsBr_3 \rangle$	$-31,57 \pm 1,0$	[907]	$86,94 \pm 0,1$	[907]	—	31	221	—
$\langle AsI_3 \rangle$	$-15,5$	[907]	50,92	[907]	—	141	371	См. Приложение 2
$\langle As_2O_3 \rangle$	$-156,15 \pm 0,8$	[380]	$29,33 \pm 0,1$	[380]	—	—	—	То же
$\langle As_2O_5 \rangle$	$-218,5 \pm 1,5$	—	$25,2 \pm 0,4$	[125]	—	—	—	—
$\langle As_2S_3 \rangle$	$-40,0 \pm 5,0$	[854]	$39,1 \pm 1,0$	[854]	267	312	565	—
$\langle AsS \rangle$	$-17,0 \pm 5,0$	[854]	$15,15 \pm 0,4$	[854]	—	307	—	—
$\langle As_2Se_3 \rangle$	$-24,5 \pm 4,0$	[854]	$46,5 \pm 0,8$	[854]	—	377	—	—
$\langle As_2Te_3 \rangle$	$-9,0 \pm 1,5$	[854]	$54,1 \pm 1,5$	[854]	—	375	—	—
$\langle Au \rangle$	0	—	$11,32 \pm 0,05$	[67, 125]	—	1063	2860	Ag
$\langle Au \rangle$	$-88,0 \pm 0,8$	[99]	43,115	[99]	—	—	—	—
$\langle AuF_3 \rangle$	$-87,3 \pm 8,0$	[418]	$27,3 \pm 2,0$	—	—	—	—	—
$\langle AuCl \rangle$	$-8,3 \pm 1,0$	[224, 198]	$22,2 \pm 1,5$	[224]	—	288	—	—
$\langle AuCl_3 \rangle$	$-27,5 \pm 1,0$	[224, 198]	$35,4 \pm 1,5$	[224]	—	288	—	—
$\langle AuBr \rangle$	$-4,4 \pm 1,0$	[198]	$27,0 \pm 1,5$	—	—	—	—	—
$\langle AuI \rangle$	$+0,2 \pm 1,0$	[198]	$28,5 \pm 2,0$	—	—	—	—	—
$\langle Au_2O_3 \rangle$	(-0,8)	—	(31,15)	—	—	—	—	—
$\langle AuTe_2 \rangle$	$-4,45 \pm 0,7$	[753]	$33,87 \pm 0,1$	[753]	—	464	—	—

1	2	3	4	5	6	7	8	9
$\langle Au_2P_3 \rangle$	$-23,3 \pm 3,5$	[307]	$36,0 \pm 3,0$	[307]	—	—	—	—
$\langle AuSb_2 \rangle$	$-4,65 \pm 0,3$	[307]	$28,5 \pm 0,3$	[307]	—	460	—	Пирита
$\langle AuSn \rangle$	$-7,28 \pm 0,3$	[136, 307]	$23,45 \pm 0,7$	[307]	—	418	—	NiAs
$\langle AuPb_2 \rangle$	$-1,5 \pm 0,4$	[136, 307]	$41,9 \pm 0,3$	[307]	—	254	—	CuAl <sub>2</sub>
$\langle Au_2Al \rangle$	$-25,0 \pm 1,5$	[679]	—	—	—	624	—	—
$\langle AuAl \rangle$	$-18,5 \pm 1,0$	[679]	—	—	—	625	—	—
$\langle AuAl_2 \rangle$	$-30,2 \pm 1,0$	[679]	—	—	—	1060	—	CaF <sub>2</sub>
$\langle B \rangle$	0	—	$1,4 \pm 0,05$	[105]	—	2180	3800	Различная
$\langle B \rangle$	$136,5 \pm 0,8$	[99]	36,65	[99]	—	—	—	—
{B} *2	$1,0 \pm 0,25$	[907]	$1,56 \pm 0,03$	[105]	—	—	—	—
$\langle B_2H_6 \rangle$	$7,5 \pm 0,3$	[702]	$55,3 \pm 0,2$	[702]	—	—	—	—
$\langle BF_3 \rangle$	$-271,4 \pm 0,3$	[692, 704]	$60,8 \pm 0,5$	[125]	-131	-129	-100	—
$\langle BCl_3 \rangle$	$-96,3 \pm 2,0$	[817]	$69,3 \pm 0,5$	[125]	—	-107	12,5	—
{BBr <sub>3</sub> }	$-57,0 \pm 0,3$	[817]	$54,7 \pm 2,0$	[817]	—	-47	91	—
$\langle BBr_3 \rangle$	$-48,8 \pm 0,3$	[817]	77,49	[817]	—	—	—	—
$\langle B_2O_3 \rangle$	$-304,0 \pm 0,5$	[817]	$12,9 \pm 0,1$	[128]	—	450	—	Кубич.
{B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> } *2	$-299,5 \pm 0,7$	[817]	$18,75 \pm 0,2$	[817]	—	Разло- жения	—	—
$\langle H_3BO_3 \rangle$	$-261,5 \pm 0,4$	[817, 907]	$21,21 \pm 0,15$	[106]	—	563	—	Триклин.
$\langle B_2S_3 \rangle$	$-60,3 \pm 2,0$	[854]	$22,0 \pm 5,0$	[854]	—	2970	—	—
$\langle BN \rangle$	$-60,3 \pm 0,3$	[797]	$3,54 \pm 0,04$	[907]	—	—	—	Графита
$\langle BP \rangle$	$-27,6 \pm 1,4$	[798]	$6,4 \pm 0,1$	[907]	—	2350	—	—
$\langle B_4C \rangle$ *3	$-17,1 \pm 2,8$	—	$6,48 \pm 0,04$	[907]	—	—	—	—
$\langle Ba \rangle$	0	—	$14,92 \pm 0,2$	[99]	—	729	(1700)	Na
$\langle Ba \rangle$	$+43,5 \pm 2,0$	[99]	40,66	[99]	—	—	—	—
$\langle BaH_2 \rangle$	$-42,7 \pm 1,0$	[57]	$15,4 \pm 1,5$	[702]	—	—	—	—
$\langle BaF_2 \rangle$	-288,5	[198]	$23,03 \pm 0,1$	[198]	—	1290	2215	—
$\langle BaCl_2 \rangle$	$-205,4 \pm 0,6$	[57]	$29,55 \pm 0,1$	[684]	922	962	—	CaF <sub>2</sub>
$\langle BaBr_2 \rangle$	$-180,5 \pm 0,6$	[57]	$35,5 \pm 5,0$	[155]	—	854	—	PbCl <sub>2</sub>
$\langle BaI_2 \rangle$	$-144,5 \pm 0,8$	[57]	$39,47 \pm 0,1$	[871]	—	712	—	BaCl <sub>2</sub>

1	2	3	4	5	6	7	8	9
$\langle \text{BaO} \rangle^{*1}$	$-132,3 \pm 4,5$	[918]	$16,83 \pm 0,3$	[125]	—	1920	—	$\text{BaCl}_2$
$\langle \text{BaO}_2 \rangle$	$-151,6 \pm 2,8$	[824]	$22,25 \pm 2,3$	[824]	—	—	(2750)	$\text{BaCl}_2 \cdot \text{BaCl}$
$\langle \text{Ba}(\text{OH})_2 \rangle$	$-225,5 \pm 1,8$	[918]	$24,1 \pm 2,2$	—	—	408	—	$\text{CaC}_2$
$\langle \text{BaS} \rangle$	$-106,0 \pm 3,0$	[854]	$18,7 \pm 0,2$	[854]	—	—	—	—
$\langle \text{BaSO}_4 \rangle_\alpha$	$-352,1 \pm 4,0$	[198]	$31,6 \pm 0,3$	[125]	—	(2400)	—	$\text{NaCl}$
$\langle \text{BaSe} \rangle$	$-94,0 \pm 9,0$	[854]	$21,7 \pm 2,0$	[854]	1150	1350	—	Орторомб.
$\langle \text{BaTe} \rangle$	$-64,4 \pm 7,0$	[182]	$23,8 \pm 3,0$	—	—	—	—	$\text{NaCl}$
$\langle \text{Ba}_3\text{N}_2 \rangle_\alpha$	$-81,5 \pm 7,5$	—	$36,4 \pm 2,0$	[122]	—	2070	—	$\text{NaCl}$
$\langle \text{Ba}(\text{NO}_3)_2 \rangle$	$-237,1$	[918]	51,1	[918]	—	—	—	Псевдогекс.
$\langle \text{Ba}_3\text{P}_2 \rangle$	$-118,0 \pm 10,0$	—	—	—	—	—	—	—
$\langle \text{Ba}_3\text{Sb}_2 \rangle$	$-175,0 \pm 10,0$	[153]	—	—	—	—	—	—
$\langle \text{Ba}_3\text{Bi}_2 \rangle$	$-160,0 \pm 10,0$	[153]	—	—	—	—	—	—
$\langle \text{BaC}_2 \rangle$	$-17,7 \pm 3,0$	[683]	$21,0 \pm 2,0$	[683]	—	—	—	—
$\langle \text{BaCO}_3 \rangle$	$-290,7 \pm 5,0$	[918]	$26,8 \pm 0,5$	[125]	806, 968	—	—	—
$\langle \text{BaSiO}_3 \rangle$	$-38,0 \pm 1,0$	[342]	$26,8 \pm 1,5$	—	—	—	—	Орторомб.
$\langle \text{Ba}_2\text{SiO}_4 \rangle$	$-64,5 \pm 1,0$	[342]	$43,5 \pm 2,5$	—	—	—	—	—
$\langle \text{BaTiO}_3 \rangle$	$-37,0 \pm 2,0$	[840]	$25,8 \pm 0,2$	[840]	5, 120	1760	—	$\text{K}_2\text{SO}_4$
$\langle \text{Ba}_2\text{TiO}_4 \rangle^{*1}$	$-46,0 \pm 3,0$	[840]	$47,0 \pm 0,5$	[840]	120	1615	—	Тетрагон.
$\langle \text{BaZrO}_3 \rangle^{*1}$	$-28,6 \pm 5,0$	[721]	$26,5 \pm 2,0$	—	—	1860	—	—
$\langle \text{Ba}_2\text{Sn} \rangle$	$-90,0 \pm 8,0$	[153]	$30,3 \pm 2,5$	—	—	—	—	—
$\langle \text{BaSn}_3 \rangle$	$-46,5 \pm 4,5$	[153]	$45,0 \pm 3,5$	—	—	—	—	—
$\langle \text{Ba}_2\text{Pb} \rangle$	$-70,0 \pm 3,0$	[153]	—	—	—	700	—	—
$\langle \text{BaPb} \rangle$	$-36,0 \pm 2,0$	[153]	—	—	—	928	—	—
$\langle \text{BaPb}_3 \rangle$	$-42,0 \pm 2,5$	[153]	—	—	—	—	—	—
$\langle \text{BaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \rangle^{*1}$	$-24,0 \pm 1,5$	[318]	$35,5 \pm 2,2$	—	—	617	—	—
$\langle 3\text{BaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \rangle^{*1}$	$-45,0 \pm 2,0$	[318]	—	—	330	1830	—	Гексагон.
$\langle \text{BaHfO}_3 \rangle^{*1}$	$-30,7 \pm 4,0$	[845]	$29,2 \pm 3,2$	—	—	—	—	—
$\langle \text{BaMoO}_4 \rangle^{*1}$	$-49,8 \pm 2,5$	[840]	$34,5 \pm 1,5$	[840]	—	—	—	—
$\langle \text{BaUO}_4 \rangle^{*1}$	$-49,0 \pm 4,0$	—	$40,3 \pm 2,9$	—	—	—	—	—
$\langle \text{Be} \rangle$	0	—	$2,27 \pm 0,2$	[755]	1254	1287	2472	Mg

1	2	3	4	5	6	7	8	9
(Be)	+77,5±1,5	[755]	32,54	[755]	—	—	—	—
(BeH <sub>2</sub> )	-4,55±0,5	[755]	4,2±1,0	[702]	—	—	—	—
(BeF)	-41,8±2,5	[755]	49,15±0,2	[755]	—	—	—	—
(BeF <sub>2</sub> )	-245,4±1,0	[755]	12,75±0,1	[755]	227	552	1175	Тетрагон.
(BeCl)	+2,0±1,0	[496]	53,0±2,5	[496]	—	—	—	—
(BeCl <sub>2</sub> )	-118,6±0,8	[755]	18,12±0,05	[755]	403	415	532	=
(BeCl <sub>2</sub> )	-86,1±2,5	[755]	60,0±1,0	[755]	—	—	—	—
(Be <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub> )	(-196,3)	[755]	92,5±2,0	[755]	—	—	—	—
(BeBr <sub>2</sub> )	-84,5	[755]	25,4±2,0	[755]	—	488	521	—
(BeI <sub>2</sub> )	-46,0	[755]	28,8±2,0	[755]	350	480	482	Тетрагон.
(BeO)	-145,4±0,8	[755]	3,38±0,05	[755]	—	2580	—	Вюрцита
(Be(OH) <sub>2</sub> )	-216,5±0,5	[755]	12,6±1,0	—	—	—	—	—
(BeOH)	-47,5±7,0	[755]	53,28	[817]	—	—	—	—
(BeS)	-55,8±1,0	[755]	8,4±1,5	—	—	—	—	ZnS
(BeSO <sub>4</sub> ) <sub>α</sub>	-287,0±0,8	[755]	18,64±0,2	[755]	590, 635	—	—	—
(BeSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O)	-435,7	[918]	39,01	[918]	—	—	—	—
(Be <sub>3</sub> N <sub>2</sub> ) <sub>α</sub>	-140,9±0,6	[755]	8,20±0,08	[755]	157	—	—	Sc <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
(Be <sub>2</sub> C)	-28,0±0,5	[755]	3,9±0,8	[755]	—	2100	—	CaF <sub>2</sub>
(Be <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> )	-4,7±0,5 *1	[755]	15,37±0,2	[755]	—	—	—	Ромбоэдр.
(Be <sub>3</sub> B <sub>2</sub> O <sub>8</sub> )	-13,38±0,5 *5	[755]	22,1±3,0	[755]	—	—	—	—
(BeAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> )	-549,4±3,3	[755]	15,84±0,1	[755]	—	1495	—	—
(BeAl <sub>6</sub> O <sub>10</sub> )	-1342,6±5,5	[755]	42,0	[755]	—	1870	—	—
(Bi)	0	—	13,55±0,1	[471]	—	271	1564	As
(Bi)	+50,1±0,5	[99]	44,67	[99]	—	—	—	—
(Bi <sub>2</sub> )	+52,6	[99]	65,4	[99]	—	—	—	—
(BiF)	-7,0±5,0	[907]	58,32±0,5	[907]	—	—	—	—
(BiF <sub>3</sub> )	-217,6±4,0	[773]	29,3±1,4	[773]	—	649	—	См. Приложение 2
(BiF <sub>3</sub> )	-169,5	[773]	75,92	[773]	—	—	—	—
(BiCl)	+6,0±2,5	[907]	60,94±0,08	[907]	—	—	—	—

1	2	3	4	5	6	7	8	9
(BiCl <sub>3</sub> )	-90,5±1,2	[907]	41,0±2,0	[907]	—	234	441	—
(BiOCl)	-88,7±1,0	[907]	24,5±3,0	[907]	—	—	—	—
(BiBr <sub>3</sub> )	-66,0±2,0	[772]	43,4±1,5	[772]	—	219	461	—
(BiI)	-13,33±0,8	[874]	29,5±1,0	[874]	291	—	—	—
(BiI <sub>3</sub> )	-36,0±1,5	[771]	53,7±1,5	[771]	—	409	—	AsI <sub>3</sub>
(Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	-136,4±0,8	[877]	36,2±0,7	[125]	705	824	—	Моноклин.
(Bi <sub>2</sub> S <sub>3</sub> )	-48,2	[854]	47,9±2,0	[854]	—	767	—	Орторомб.
(Bi <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> )	-608,0±6,0	[918]	74,7±5,0	[918]	—	—	—	—
(Bi <sub>2</sub> Se <sub>3</sub> )	-33,5±0,8	[854]	57,3±2,0	[854]	—	722	—	—
(Bi <sub>2</sub> Te <sub>3</sub> )	-18,7±0,8	[523]	62,4±2,0	[854]	—	597	—	Ромбэдр.
{Br <sub>2</sub> }	0	—	36,38±0,01	—	—	-7	61	Тв.; I <sub>2</sub>
(Br <sub>2</sub> )	+7,39±0,03	—	58,64±0,05	—	—	—	—	—
(Br)	+26,735±0,03	—	41,80±0,01	—	—	—	—	—
Графит	0	—	1,372±0,005	—	—	—	—	См. Приложение 2
Алмаз	+0,437±0,02	[907]	0,566±0,01	[907]	—	—	—	То же
(CH <sub>4</sub> )	17,89±0,1	[198]	44,5±0,1	[125]	—	—	—	—
(C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> )	+54,19	[817]	48,0	[817]	—	—	—	—
(CF <sub>4</sub> )	-223,0±0,4	[907]	62,46±0,03	[907]	-197	-184	-151	—
{CCl <sub>4</sub> }	-32,33±0,6	[907]	51,7±0,2	[907]	-48	-23	77	—
(CCl <sub>4</sub> )	-24,6±0,5	[907, 918]	74,03±0,1	[907, 918]	—	—	—	—
(COF <sub>2</sub> )	-151,1±1,5	[907]	61,85±0,05	[907]	—	—	—	—
(COCl <sub>2</sub> )	-53,3±1,5	[198]	69,1±0,5	[125]	—	-128	7,5	—
(CO)	-26,42±0,05	—	47,22±0,01	—	-212	-205	-192	—
(CO <sub>2</sub> )	-94,05±0,03	—	51,07±0,01	—	—	—	-79	—
(CS)	-57,0±2,5	[854]	50,3±0,2	[125]	—	—	—	—
{CS <sub>2</sub> }	+21,41±0,25	—	36,15±0,12	[854]	—	-112	46	—
(CS <sub>2</sub> )	+28,0±0,2	[854]	56,83	[854]	—	—	—	—
(COS)	-33,08±0,2	[817]	55,32	[817]	—	-139	-50	—
(Ca)	0	—	9,95±0,1	[125]	448	839	1484	Ag

1	2	3	4	5	6	7	8	9
(Ca)	+42,6±0,4	[99]	36,99	[99]	—	—	—	—
(CaH)	+54,7	[918]	48,19±0,1	[918]	—	—	—	—
(CaH <sub>2</sub> )	-44,5±2,0	[57]	10,0±1,5	[125]	780	816	—	RbCl <sub>2</sub>
(CaF <sub>2</sub> )	-291,5±2,2	[918]	16,45±0,1	[125]	1151	1418	2510	См. Приложение 2
(CaCl <sub>2</sub> )	-190,2±0,9	[918]	25,0	[918]	—	772	(2000)	TiO <sub>2</sub> (искаж.)
(CaOCl <sub>2</sub> )	-178,4	[918]	27,0±2,2	—	—	—	—	—
(CaBr <sub>2</sub> )	-163,2±3,0	[57, 198]	32,0±2,5	—	—	742	(1800)	TiO <sub>2</sub> (искаж.)
(CaI <sub>2</sub> )	-127,5±2,5	[918]	(34,0)	[918]	—	777	—	CdI <sub>6</sub>
(CaO)	-151,6±0,4	[198, 529]	9,5±0,2	[125]	—	2615	(3500)	NaCl
(CaO <sub>2</sub> )	-157,5±0,5	[138]	20,0±4,0	—	—	—	—	CaC <sub>2</sub>
(Ca(OH) <sub>2</sub> )	-235,5±2,0	[918]	19,93±0,1	[514]	—	—	—	CdI <sub>2</sub>
(CaS)	-113,8±2,4	[854]	13,5±0,3	[125]	—	—	—	Орторомб.
(CaSO <sub>3</sub> )	-280,0±9,0	—	24,2±1,2	—	—	—	—	—
(CaSO <sub>4</sub> )	-342,76±1,0	[918]	25,5±0,4	[125]	1193	(1400)	—	—
(CaSO <sub>4</sub> · <sup>1</sup> / <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O)	-376,55±3,5	[918]	31,2±0,6	[918]	—	—	—	—
(CaSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O)	-483,12±3,5	[918]	46,4±0,3	[125]	—	—	—	—
(CaSe)	-88,0±6,0	[854]	16,5±1,5	[854]	—	—	—	NaCl
(CaTe)	-65,0±8,0	[182]	19,3±2,0	[134]	—	—	—	NaCl
(Ca <sub>3</sub> N <sub>2</sub> )	-105,0±3,0	—	25,8±2,8	—	—	1195	—	Псевдогекс.
(Ca <sub>3</sub> P <sub>2</sub> )	-121,0±6,0	[918]	29,6±5,0	—	—	1320	—	—
(Ca <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> )	-797,5±5,0	[918]	45,25±0,1	[55]	1140	1353	—	—
(Ca <sub>3</sub> P <sub>2</sub> O <sub>8</sub> )	-984,0±6,0	[918]	56,4±0,2	[918]	1100	—	—	—
(CaHPO <sub>4</sub> )	-433,65	[918]	26,62	[918]	—	—	—	—
(CaV <sub>2</sub> O <sub>8</sub> )	-34,3±0,5 *1	[711]	42,8±0,5	[711]	—	778	—	—
(Ca <sub>2</sub> V <sub>2</sub> O <sub>7</sub> )	-62,7±0,6 *1	[711]	52,7±0,5	[711]	1015	1015	—	—
(Ca <sub>3</sub> V <sub>2</sub> O <sub>8</sub> )	-77,0±0,8 *1	[711]	65,7±0,6	[711]	—	1380	—	—
(Ca <sub>3</sub> Sb <sub>2</sub> )	-174,0±9,0	[153]	37,6±4,5	—	—	1350	—	—
(Ca <sub>3</sub> Bi <sub>2</sub> )	-126,0±7,5	[153]	42,5	—	—	930	—	—
(CaC <sub>2</sub> )	-14,1±2,0	[189]	16,8±0,5	[125]	447	2300	—	См. Приложение 2

		3	4	5	6	7	8	9
$\langle \text{CaCO}_3 \rangle$	$-288,51 \pm 0,7$ —288,46	[138]	$21,2 \pm 0,3$ *6 $22,2 \pm 0,2$ *7	[125] [125]	50 —	— —	— —	$\text{BaCO}_3$ $\text{MgCO}_3$
$\langle \text{CaSi} \rangle$	$-36,0 \pm 2,0$	[153]	—	—	—	1240	—	Орторомб.
$\langle \text{CaSi}_2 \rangle$	$-36,0 \pm 3,0$	[153]	—	—	—	—	—	Ромбоздр.
$\langle \text{Ca}_2\text{Si} \rangle$	$-50,0 \pm 3,0$	[153]	—	—	—	—	—	$\text{PbCl}_2$
$\langle \text{CaSiO}_3 \rangle$	$-21,3 \pm 0,3$	[193]	$19,6 \pm 0,3$	[125]	1190	1544	—	Триклин.
$\langle \text{Ca}_2\text{SiO}_4 \rangle$	$-32,7 \pm 2,0$ *1	[840]	$28,8 \pm 0,2$	[840]	675, 1420	2130	—	$\text{Na}_2\text{BeF}_4$
$\langle \text{Ca}_3\text{SiO}_6 \rangle$	$-27,0 \pm 1,5$ *1	[131; 193; 352]	$40,3 \pm 0,3$	[243]	—	—	—	—
$\langle \text{CaMgSiO}_4 \rangle$	$-27,6 \pm 1,5$ *1	[389]	$26,4 \pm 1,0$	—	—	—	—	—
$\langle \text{CaAl}_3 \rangle$	$-51,8 \pm 4,0$	[99]	$20,4 \pm 2,5$	—	—	1080	—	—
$\langle \text{CaAl}_2 \rangle$	$-52,2 \pm 4,0$	[99]	$33,0 \pm 4,0$	—	—	777	—	—
$\langle \text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6 \rangle$	$-2,0 \pm 0,8$ *1	[840]	$49,1 \pm 0,3$	[304]	—	(1535)	—	Кубич.
$\langle \text{CaAl}_2\text{O}_4 \rangle$	$-3,6 \pm 0,3$ *1	[840]	$27,25 \pm 0,2$	[840]	—	1605	—	—
$\langle \text{CaAl}_4\text{O}_7 \rangle$	$-3,0 \pm 0,5$ *1	[840]	$42,5 \pm 0,3$	[304]	—	(1535)	—	—
$\langle \text{Ca}_2\text{Sn} \rangle$	$-75,0 \pm 4,5$	[153]	$24,0 \pm 2,6$	—	—	1122	—	—
$\langle \text{CaSn} \rangle$	$-38,0 \pm 2,5$	[153]	$16,9 \pm 1,9$	—	—	987	—	$\text{CaSi}$
$\langle \text{CaSn}_3 \rangle$	$-43,0 \pm 4,0$	[264]	—	—	—	627	—	$\text{Ag}$
$\langle \text{Ca}_2\text{Pb} \rangle$	$-51,5 \pm 2,5$	[264]	$25,2 \pm 2,5$	[147]	—	1110	—	—
$\langle \text{CaPb} \rangle$	$-28,6 \pm 1,5$	[264]	$19,3 \pm 2,5$	—	—	950	—	—
$\langle \text{CaO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 \rangle$	$-42,9 \pm 1,0$ *1	[193]	$32,2 \pm 0,3$	[125]	—	990	—	—
$\langle \text{CaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \rangle$	$-29,4 \pm 1,0$ *1	[193]	$25,1 \pm 0,2$	[125]	—	1160	—	—
$\langle 2\text{CaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \rangle$	$-45,8 \pm 1,0$ *1	[193]	$34,7 \pm 0,2$	[125]	—	1310	—	—
$\langle 3\text{CaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \rangle$	$-60,0 \pm 1,0$ *1	[193]	$43,9 \pm 0,3$	[125]	—	1490	—	—
$\langle \text{CaTi} \rangle$	$-39,0 \pm 3,0$	[153, 264]	—	—	—	—	—	$\text{CsCl}$
$\langle \text{CaMg}_2 \rangle$	$-9,4 \pm 0,4$	[840]	$24,53 \pm 0,25$	[840]	—	714	—	$\text{MgZn}_2$
$\langle \text{CaO} \cdot \text{MgO} \rangle$	$-1,8 \pm 0,3$ *1	[840]	$15,85 \pm 0,4$	[840]	—	—	—	—
$\langle \text{CaTiO}_3 \rangle$	$-19,3 \pm 0,9$ *1	[840]	$22,4 \pm 0,2$	[125]	1260	—	—	Орторомб.
$\langle \text{Ca}_3\text{Ti}_2\text{O}_7 \rangle$	$-50,0$ *1	[840]	$56,1 \pm 0,5$	[840]	—	(1725)	—	—
$\langle \text{Ca}_4\text{Ti}_5\text{O}_{10} \rangle$	$-71,0$ *1	[840]	$78,5 \pm 2,0$	[840]	—	(1755)	—	—



1	2	3	4	5	6	7	8	9
$\langle \text{CaZrO}_3 \rangle$	$-7,3 \pm 2,0$ *1	[840]	$22,4 \pm 2,0$	[840]	—	2340	—	—
$\langle \text{CaHfO}_3 \rangle$	$-7,5$ *1	[137]	$24,0 \pm 2,2$	—	—	—	—	—
$\langle \text{CaMoO}_4 \rangle$	$-39,8 \pm 1,0$ *1	[840]	$29,3 \pm 0,2$	[637]	—	—	—	—
$\langle \text{CaWO}_4 \rangle$	$-34,9 \pm 2,5$ *1	[840]	$30,2 \pm 0,2$	[546]	—	1580	—	—
$\langle \text{CaUO}_4 \rangle$	$-32,0 \pm 4,0$ *1	—	$34,2 \pm 2,7$	—	546	—	—	—
$\langle \text{CaFe}_2\text{O}_5 \rangle$	$-9,6 \pm 1,0$ *1	[840]	$45,1 \pm 0,3$	[378]	752	—	—	—
$\langle \text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_4 \rangle$	$-5,0 \pm 2,5$	[840]	$34,7 \pm 0,2$	[378]	—	1450	—	—
$\langle \text{CaZn} \rangle$	$-17,5 \pm 2,0$	[264]	$15,9 \pm 1,8$	—	—	(1216)	—	—
$\langle \text{CaZn}_2 \rangle$	$-22,5 \pm 2,5$	[264]	$24,3 \pm 2,4$	—	—	430	—	—
$\langle \text{CaZn}_5 \rangle$	$-33,0 \pm 3,0$	[264]	—	—	—	690	—	—
$\langle \text{CaSnO}_3 \rangle$	$-17,4 \pm 0,5$ *1	[814]	$20,0 \pm 0,5$	[814]	—	—	—	Гексагон.
$\langle \text{CaSnO}_4 \rangle$	$-17,1 \pm 0,5$ *1	[814]	$30,65 \pm 0,5$	[814]	—	—	—	—
$\langle \text{Cd} \rangle$	0	—	$12,38 \pm 0,05$	[99]	—	321	767	Mg
$\langle \text{Cd} \rangle$	$+26,72 \pm 0,15$	[99]	40,065	[99]	—	—	—	—
$\langle \text{CdF}_2 \rangle$	$-167,4 \pm 0,5$	[907]	$20,0 \pm 2,0$	[907]	—	1072	1750	$\text{CaF}_2$
$\langle \text{CdCl}_2 \rangle$	$-93,4 \pm 0,3$	[907]	$27,55 \pm 0,1$	[907]	—	569	960	См. Приложение 2
$\langle \text{CdBr}_2 \rangle$	$-75,35 \pm 0,4$	[907]	$33,18 \pm 0,1$	[907]	—	568	863	$\text{CdCl}_2$
$\langle \text{CdI}_2 \rangle$	$-48,8 \pm 0,8$	[907]	$37,84 \pm 0,25$	[907]	322	388	796	См. Приложение 2
$\langle \text{CdO} \rangle$	$-62,0 \pm 0,4$	[916]	$13,1 \pm 0,2$	[125, 165]	—	0	1497	NaCl
$\langle \text{CdS} \rangle$	$-35,7 \pm 0,5$	[854]	$16,5 \pm 0,5$	[165, 125]	—	1405	—	Вюрцита
$\langle \text{CdSO}_4 \rangle$	$-222,0 \pm 0,6$	[860]	$29,4 \pm 0,15$	[393]	—	1000	—	—
$\langle \text{CdSe} \rangle$	$-34,6 \pm 3,0$	[854]	$19,9 \pm 0,5$	[854]	—	1264	—	Вюрцита
$\langle \text{CdSeO}_4 \rangle$	$-139,1 \pm 1,3$	[907]	$28,7 \pm 2,0$	[907]	—	680	—	—
$\langle \text{CdTe} \rangle$	$-24,33 \pm 0,2$	[99]	$22,24 \pm 0,6$	[99]	—	1091	—	ZnS
$\langle \text{Cd}_3\text{N}_2 \rangle$	$38,6 \pm 3,0$	[264]	—	—	—	—	—	$\text{Sc}_2\text{O}_3$
$\langle \text{Cd}_3\text{As}_2 \rangle$	$-9,1 \pm 2,0$	[898]	$49,5 \pm 2,5$	[898]	578	721	—	Тетрагон
$\langle \text{CdSb} \rangle$ *8	$-3,19 \pm 0,3$	[758]	$22,85 \pm 0,15$	[758]	—	456	—	Ортормб.
$\langle \text{CdCO}_3 \rangle$	$-179,7 \pm 2,0$	[860]	$22,1 \pm 1,2$	[860]	—	—	—	$\text{MgCO}_3$

1	2	3	4	5	6	7	8	9
$\langle \text{CdSiO}_3 \rangle$	$-4,8 \pm 0,5$	[840]	$23,3 \pm 0,3$	[840]	—	1785	—	—
$\langle \text{CdTiO}_3 \rangle$	$-6,6 \pm 0,2$ *1	[840]	$25,1 \pm 1,0$	[840]	830	—	—	—
$\langle \text{CdAl}_2\text{O}_4 \rangle$	$+3,6 \pm 0,7$ *1	[840]	$29,9 \pm 4,0$	—	—	—	—	—
$\langle \text{CdGa}_2\text{O}_4 \rangle$	$-324,1 \pm 1,4$	[840]	$33,4 \pm 2,4$	—	—	—	—	—
$\langle \text{CdWO}_4 \rangle$	$-18,9 \pm 1,8$ *1	[840]	$37,0 \pm 2,5$	—	—	—	—	—
$\langle \text{Ce} \rangle$	0	—	17,2	[918]	726	798	3424	Mg
$\langle \text{Ce} \rangle$	$+101,0 \pm 3,0$	[99]	45,81	—	—	—	—	—
$\langle \text{CeH}_2 \rangle$	$-49,0$	[918]	$13,33 \pm 0,08$	[759]	—	—	—	—
$\langle \text{CeF}_3 \rangle$	$-425,0 \pm 15,0$	—	$27,55 \pm 0,2$	—	—	1437	—	Гексагон.
$\langle \text{CeCl}_3 \rangle$	$-252,8 \pm 2,0$	[233, 18]	$35,8 \pm 1,8$	—	—	800	1731	$\text{UCl}_3$
$\langle \text{CeI}_3 \rangle$	$-155,3 \pm 2,2$	[918]	$51,3 \pm 3,5$	—	—	760	—	$\text{La}_2\text{O}_3$
$\langle \text{Ce}_2\text{O}_3 \rangle$	$-435,4 \pm 0,9$	—	$36,0 \pm 1,0$	—	—	—	—	$\text{CaF}_2$
$\langle \text{CeO}_2 \rangle$	$-260,5 \pm 0,4$	—	$14,9 \pm 0,1$	—	—	—	—	NaCl
$\langle \text{CeS} \rangle$	$-109,1 \pm 2,5$	[854]	$18,7 \pm 0,3$	[125]	—	2450	—	—
$\langle \text{Ce}_3\text{S}_4 \rangle$	$-395,0 \pm 3,0$	[854]	$61,0 \pm 3,0$	[854]	—	2050	—	—
$\langle \text{Ce}_2\text{S}_3 \rangle$	$-284,0 \pm 3,0$	[854]	$43,1 \pm 0,5$	[854]	—	1890	—	Кубич.
$\langle \text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3 \rangle$	$-944,5 \pm 2,0$	[767]	$68,7 \pm 6,0$	—	—	—	—	—
$\langle \text{CeN} \rangle$	$-78,0 \pm 6,0$	[264; 198]	—	—	—	2560	—	—
$\langle \text{Ce}_2\text{C}_3 \rangle$	$-42,2 \pm 1,8$	[756]	$41,5 \pm 4,0$	—	—	—	—	—
$\langle \text{CeC}_2 \rangle$	$-23,2 \pm 1,7$	[756]	$21,5 \pm 2,0$	—	—	—	—	—
$\langle \text{CeB}_6 \rangle$	$-84,0 \pm 23,0$	—	$17,7 \pm 3,5$	—	—	2000	—	—
$\langle \text{CeAlO}_3 \rangle$	$-421,4 \pm 4,0$	[843]	$25,5 \pm 3,5$	[843]	—	—	—	—
$\langle \text{CeAl}_4 \rangle$	$-39,0 \pm 3,0$	[264]	38,7	—	1005	1245	—	Тетрагон.
$\langle \text{CeAl}_3 \rangle$	$-39,0 \pm 4,0$	[264]	27,1	—	—	1460	—	См. Приложение 2
$\langle \text{Cl}_2 \rangle$	0	—	$53,29 \pm 0,01$	—	—	-101	-34	—
$\langle \text{Cl} \rangle$	$+28,99 \pm 0,01$	—	$39,45 \pm 0,01$	—	—	—	—	—
$\langle \text{Co} \rangle$	0	—	$7,18 \pm 0,1$	[99]	434	1495	2930	Mg
$\langle \text{Co} \rangle$	$+102,4 \pm 1,0$	[99]	42,88	[99]	—	—	—	—
$\langle \text{CoF}_2 \rangle$	$-165,4 \pm 2,4$	[918]	$19,59 \pm 0,1$	[918]	—	1250	—	Рутила

1	2	3	4	5	6	7	8	9
(CoF <sub>3</sub> )	-193,8±5,0	[918]	22,8±2,8	—	—	—	—	FeF <sub>3</sub>
(CoCl <sub>2</sub> )	-74,1±0,8	[907]	26,21±0,05	[907]	—	740	1053	CdCl <sub>2</sub>
(CoBr <sub>2</sub> )	-52,8±2,7	[918]	32,0±2,0	—	—	676	—	CdI <sub>2</sub>
(CoI <sub>2</sub> )	-21,2±2,5	[918]	36,6±2,5	—	—	520	—	CdI <sub>2</sub>
(CoO)	-57,1±0,5	[349, 22]	12,65±0,1	[379]	—	1805	—	NaCl
(Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> )	-216,3±3,0	—	24,5±0,2	[379]	—	—	—	Шпинель
(Co(OH) <sub>2</sub> )	-129,4±1,5	[792]	22,3±0,4	[792]	—	—	—	—
(CoS <sub>0,89</sub> )	-22,6±1,0	[854]	12,5±0,8	[854]	—	[835]	—	Кубич.
(CoS <sub>1,33</sub> )	-28,6±2,0	[854]	14,7±2,0	[854]	—	625	—	—
(CoS <sub>2</sub> )	-36,6±4,0	[854]	16,5±1,5	[854]	—	—	—	Пирита
(CoSO <sub>4</sub> )	-212,0±0,6	[860]	27,1	[860]	—	—	—	—
(CoSeO <sub>3</sub> )	-139,1±2,0	[907]	27,2±2,0	[907]	—	659	—	—
(Co <sub>3</sub> N)	+2,0±4,0	[82]	23,6±1,5	—	—	—	—	Гексагон. *9
(Co <sub>2</sub> P)	-44,8±3,5	[264]	18,5±3,5	—	—	—	—	Гексагон.
(CoP)	-30,0±5,0	[264]	12,0	—	—	—	—	Орторомб.
(CoP <sub>3</sub> )	-48,9±5,0	[264]	23,5	—	—	—	—	—
(CoAs <sub>2</sub> )	-26,6±3,0	[139]	53,3±3,0	[139]	—	923	—	—
(Co <sub>2</sub> As)	-13,5±1,5	[139]	23,0±2,0	[139]	—	958	—	—
(Co <sub>2</sub> As <sub>3</sub> )	-27,2±3,0	[139]	38,3±2,5	[139]	—	1014	—	—
(CoAs)	-13,6±1,5	[139]	15,4±1,0	[139]	—	1180	—	CoP
(Co <sub>2</sub> As <sub>3</sub> )	-34,4±3,0	[139]	39,2±3,0	[139]	—	—	—	—
(CoAs <sub>2</sub> ) *10	-22,0±2,5	[139]	22,2±2,0	[139]	—	—	—	Марказита
(CoSb)	-10,0±0,8	[264]	16,9±1,3	[790]	—	1193	—	NiAs
(Co <sub>2</sub> C)	4,0±4,0	[189]	17,8±2,5	[189]	—	—	—	Орторомб.
(CoCO <sub>3</sub> )	-170,0±3,5	[886]	21,2±0,4	[833]	—	—	—	MgCO <sub>3</sub>
(Co <sub>2</sub> Si)	-28,0±2,5	[840]	—	—	—	1330	—	—
(CoSi)	-22,7±2,0	[840]	10,2±0,7	[840]	—	1460	—	—
(CoSi <sub>2</sub> )	-23,6±2,5	[840]	15,3±1,0	[840]	—	1327	—	CaF <sub>2</sub>
(Co <sub>2</sub> B)	-30,0±7,0	—	14,3±3,0	—	—	1265	—	—
(CoB)	-22,5±4,0	—	7,3±1,6	—	—	[1110]	—	—

1	2	3	4	5	6	7	8	9
$\langle \text{CoSn} \rangle$	$-7,0 \pm 1,0$	[264]	$17,1 \pm 2,5$	—	525	[936]	—	NiAs (искаж.) CsCl
$\langle \text{CoAl} \rangle$ *11	$-26,4 \pm 2,0$	[264]	—	—	—	1628	—	
$\langle \text{Co}_2\text{Al}_5 \rangle$	$-70,0 \pm 5,0$	[264]	—	—	—	—	—	
$\langle \text{CoAl}_4 \rangle$ *12	$-38,5 \pm 3,0$	[264]	—	—	—	—	—	
$\langle \text{CoTiO}_3 \rangle$	$-5,9 \pm 1,0$ *1	[840]	23,15	[840]	—	—	—	
$\langle \text{CoWO}_4 \rangle$	$-14,8 \pm 0,9$ *1	[840]	$30,2 \pm 2,2$	[840]	—	—	—	
$\langle \text{CoAl}_2\text{O}_4 \rangle$	$-8,0 \pm 0,7$ *1	[813]	$23,8 \pm 0,7$	[813]	—	—	—	
$\langle \text{CoCr}_2\text{O}_4 \rangle$	$-14,3 \pm 0,5$ *1	[840, 813]	$30,3 \pm 0,2$	[840, 813]	—	—	—	
$\langle \text{CoFe}_2\text{O}_4 \rangle$	$-6,6 \pm 0,6$ *1	[840]	$34,1 \pm 2,0$	[840]	—	—	—	
$\langle \text{Cr} \rangle$	0	—	$5,65 \pm 0,05$	[99]	—	1857	2672	
$\langle \text{Cr} \rangle$	$+95,0 \pm 1,0$	[99]	41,63	[99]	—	—	—	
$\langle \text{CrF}_2 \rangle$	$-186,3 \pm 3,0$	[918]	$20,0 \pm 3,0$	[27]	—	1100	—	
$\langle \text{CrF}_3 \rangle$	$-266,0 \pm 5,0$	[27, 260]	$22,45 \pm 0,1$	[512]	—	1100	—	
$\langle \text{CrF}_4 \rangle$	$-286,5 \pm 6,0$	[260]	—	—	—	—	—	
$\langle \text{CrCl}_2 \rangle$	$-94,5 \pm 3,0$	[918]	$27,55 \pm 0,1$	[625]	—	815	1300	Орторомб.
$\langle \text{CrCl}_3 \rangle$	$-133,0 \pm 4,0$	[918]	$29,4 \pm 0,1$	[512]	—	Субл. 842	945	—
$\langle \text{CrBr}_2 \rangle$	$-72,2 \pm 5,0$	[918]	$32,2 \pm 1,7$	—	—	792	—	Моноклин.
$\langle \text{CrI}_2 \rangle$	$-37,8 \pm 1,4$	[295, 198]	—	—	—	—	—	—
$\langle \text{CrI}_3 \rangle$	$-49,0 \pm 1,6$	[918]	$47,7 \pm 2,6$	—	—	—	—	—
$\langle \text{CrO}_2\text{Cl}_2 \rangle$	$-128,6 \pm 3,0$	[918]	78,7	[918]	—	-95	117	—
$\langle \text{Cr}_2\text{O}_3 \rangle$ *13	$-270,0 \pm 2,5$	[198, 22, 311]	$19,4 \pm 0,2$	[125]	—	(2400)	—	См. Приложение 2
$\langle \text{CrO}_2 \rangle$	$-139,2 \pm 2,0$	[340]	$12,2 \pm 2,1$	—	—	—	—	—
$\langle \text{CrO}_3 \rangle$	$-138,5 \pm 2,5$	[198, 22]	$17,2 \pm 2,5$	—	—	185	—	—
$\langle \text{CrS} \rangle$	$-37,2 \pm 2,5$	[856]	$15,3 \pm 1,5$	[854]	(200)	1567	—	—
$\langle \text{Cr}_2\text{S}_3 \rangle$	(-87)	[854]	(35,6)	[854]	—	—	—	—
$\langle \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \rangle$	$-695,7 \pm 3,5$	[911]	$61,85 \pm 0,5$	[912]	—	—	—	—
$\langle \text{CrN} \rangle$	$-29,4 \pm 0,8$	—	$78,5 \pm 0,8$	—	—	—	—	NaCl
$\langle \text{Cr}_4\text{C} \rangle$	$-23,5 \pm 2,0$	[99]	$25,3 \pm 0,3$	[125]	—	1520	—	Кубич.
$\langle \text{Cr}_7\text{C}_3 \rangle$	$-54,5 \pm 2,5$	[99]	$48,0 \pm 0,3$	[125]	—	1780	—	Гексагон.

1	2	3	4	5	6	7	8	9
$\langle \text{Cr}_3\text{C}_2 \rangle$	$-26,2 \pm 2,0$	[99]	$20,4 \pm 0,2$	[125]	—	1890	—	Орторомб.
$\langle \text{Cr}(\text{CO})_6 \rangle$	-222,0	[914]	$76,5 \pm 0,8$	—	—	151	—	—
$\langle \text{Cr}_3\text{Si} \rangle$	$-22,0 \pm 3,8$	[769]	$20,6 \pm 1,5$	[769]	—	1770	—	—
$\langle \text{Cr}_5\text{Si}_3 \rangle$	$-50,5 \pm 7,5$	[769]	$40,4 \pm 3,0$	[769]	—	1647	—	—
$\langle \text{CrSi} \rangle$	$-12,7 \pm 2,0$	[769]	$10,5 \pm 0,8$	[769]	—	—	—	—
$\langle \text{CrSi}_2 \rangle$	$-19,1 \pm 3,0$	[769]	$14,0 \pm 1,1$	[769]	—	1457	—	—
$\langle \text{CrB} \rangle$	-18,0	—	5,75	—	—	—	—	—
$\langle \text{CrB}_2 \rangle$	-22,5	—	6,25	—	—	—	—	—
$\langle \text{Cr}_2\text{N} \rangle$ *14	$-27,3 \pm 0,8$	—	$17,7 \pm 1,0$	—	—	—	—	Cr-Mg
$\langle \text{Cs} \rangle$	0	—	$20,37 \pm 0,1$	—	—	30	—	Na
$\langle \text{CsF} \rangle$	$-132,6 \pm 0,5$	[817]	$21,1 \pm 2,0$	[817]	—	703	1270	NaCl
$\langle \text{CsF} \rangle$	$-85,2 \pm 0,5$	[817]	$58,1 \pm 0,01$	[817]	—	—	—	—
$\langle \text{CsCl} \rangle$	$-105,8 \pm 0,4$	[817]	$24,18 \pm 0,01$	[817]	470	645	1324	См. Приложение 2
$\langle \text{CsCl} \rangle$	$57,4 \pm 1,0$	[817]	61,175	[817]	—	—	—	—
$\langle \text{CsBr} \rangle$	$-94,3 \pm 3,0$	[198]	$27,1 \pm 1,5$	[177]	—	639	1300	CsCl
$\langle \text{CsI} \rangle$	$-80,5 \pm 2,5$	[198]	$30,0 \pm 2,5$	—	—	626	1280	CsCl
$\langle \text{Cs}_2\text{O} \rangle$	$-75,9 \pm 3,0$	[22, 198]	$30,5 \pm 2,5$	—	—	(490)	—	CdCl <sub>2</sub>
$\langle \text{Cs}_2\text{O}_3 \rangle$	$-135,0 \pm 20,0$	[22]	$56,0 \pm 5,0$	—	—	502	—	Cs <sub>4</sub> (O <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> : кубич.
$\langle \text{CsO}_2 \rangle$	$-76,0 \pm 8,0$	[22]	$35,0 \pm 3,5$	—	—	432	—	CaC <sub>2</sub>
$\langle \text{Cs}_2\text{S} \rangle$	$-81,1 \pm 8,0$	[198]	—	—	—	—	—	—
$\langle \text{Cs}_2\text{SO}_4 \rangle$	$-339,4 \pm 6,0$	[198]	$49,6 \pm 4,1$	—	—	1019	—	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
$\langle \text{Cs}_2\text{CO}_3 \rangle$	$-274,2 \pm 2,5$	[919]	$48,87 \pm 0,1$	[872]	—	—	—	—
$\langle \text{Cu} \rangle$	0	—	$7,92 \pm 0,05$	[99]	—	1083	2560	Ag
$\langle \text{Cu} \rangle$	$+80,5 \pm 0,3$	[99]	$39,74 \pm 0,02$	[99]	—	—	—	—
$\langle \text{CuF}_2 \rangle$	$-131,2 \pm 3,0$	[812]	$16,4 \pm 1,0$	[817]	—	770	—	CaF <sub>2</sub>
$\langle \text{CuCl} \rangle$	$-32,8 \pm 0,7$	[918]	$20,6 \pm 0,4$	[918]	408	451	1212	ZnS
$\langle \text{CuCl}_2 \rangle$	$-52,0 \pm 2,0$	[918]	$25,83 \pm 0,1$	[625]	—	—	—	—
$\langle \text{CuBr} \rangle$	$-24,9 \pm 0,3$	[93, 198]	$23,0 \pm 0,2$	[93, 125]	380, 470	489	1355	ZnS
$\langle \text{CuBr}_2 \rangle$	$-33,9 \pm 2,2$	[918]	$32,0 \pm 1,7$	—	—	—	—	—

1	2	3	4	5	6	7	8	9
$\langle \text{CuI} \rangle^{*15}$	$-16,2 \pm 1,0$	[198]	$23,1 \pm 0,3$	[125]	372, 410	600	1320	ZnS
$\langle \text{Cu}_2\text{O} \rangle$	$-40,0 \pm 0,7$	[22, 198, 165]	$22,25 \pm 0,1$	[93, 165, 501]	—	1236	—	См. Приложение 2
$\langle \text{CuO} \rangle$	$-37,1 \pm 0,8$	[22, 198]	$10,2 \pm 0,05$	[93, 125]	—	—	—	Моноклин.
$\langle \text{Cu}_2\text{S} \rangle$	$-19,0 \pm 0,3$	[854]	$28,9 \pm 0,5$	[854]	103, 444	1129	—	ZnS
$\langle \text{CuS} \rangle$	$-12,5 \pm 1,0$	[854]	$15,9 \pm 0,5$	[125]	—	—	—	Гексагон.
$\langle \text{Cu}_2\text{SO}_4 \rangle$	$-179,2$	[859]	43,6	—	—	—	—	—
$\langle \text{CuSO}_4 \rangle$	$-184,25 \pm 0,3$	[907]	$26,1 \pm 0,1$	[907]	—	—	—	—
$\langle \text{Cu}_2\text{Se} \rangle^{*16}$	$-15,6 \pm 1,5$	[854]	$31,0 \pm 1,0$	[854]	122	1117	—	—
$\langle \text{CuSe} \rangle$	$-10,0 \pm 1,0$	[854]	$18,7 \pm 1,5$	[854]	153	[382]	—	~CaF <sub>2</sub>
$\langle \text{Cu}_2\text{Te} \rangle$	$-10,0 \pm 2,5$	[854]	$32,2 \pm 2,0$	[854]	160, 258, 317, 360, 568	855	—	CuS Гексагон.
$\langle \text{Cu}_3\text{N} \rangle$	$-17,8 \pm 3,0$	[198]	—	—	—	—	—	ReO <sub>3</sub>
$\langle \text{Cu}_3\text{P} \rangle$	$-30,82 \pm 4,0$	[264]	28,5	—	—	1030	—	Гексагон.
$\langle \text{CuP}_2 \rangle$	$-21,52 \pm 2,5$	[801]	19,5	—	—	—	—	Моноклин.
$\langle \text{Cu}_5\text{FeS}_4 \rangle$	$-90,9$	—	86,6	—	212	—	—	—
$\langle \text{CuFeS}_2 \rangle$	$-45,5$	—	29,87	—	—	557	—	—
$\langle \text{CuCO}_3 \rangle$	$-142,5 \pm 2,2$	[886]	21,0	[918]	—	—	—	—
$\langle \text{CuAlO}_2 \rangle^{*1}$	$-2,85 \pm 0,5$	[810]	$16,0 \pm 0,3$	[810]	—	—	—	—
$\langle \text{CuAl}_2\text{O}_4 \rangle^{*1}$	$+4,4 \pm 0,5$	[810]	$26,6 \pm 0,4$	[810]	—	—	—	—
$\langle \text{CuGaO}_2 \rangle^{*1}$	$-1,7 \pm 0,5$	[811]	$19,9 \pm 0,3$	[811]	—	—	—	—
$\langle \text{CuGa}_2\text{O}_4 \rangle^{*1}$	$+4,1 \pm 0,5$	[811]	$35,0 \pm 0,4$	[811]	—	—	—	—
$\langle \text{CuFeO}_2 \rangle$	$-122,5$	—	21,4	—	818	1197	—	—
$\langle \text{CuFe}_2\text{O}_4 \rangle$	$-231,0$	—	35,08	—	202, 522	1085	—	—
$\langle \text{Cu}_2\text{Sb} \rangle$	$-2,74 \pm 0,4$	[99]	$30,23 \pm 0,4$	[99]	—	586	—	—
$\langle \text{CuCr}_2\text{O}_4 \rangle$	$+0,75 \pm 0,9^{*1}$	[857]	$31,0 \pm 2,2$	—	—	—	—	Тетрагон.
$\langle \text{CuMg}_2 \rangle$	$-6,95 \pm 0,3$	[840]	$22,05 \pm 0,3$	[840]	—	566	—	Г. ц. к.
$\langle \text{Cu}_2\text{Mg} \rangle$	$-8,4 \pm 0,4$	[840]	$23,4 \pm 0,4$	[840]	—	819	—	Орторомб. См. Приложение 2

<Dy>	0	—	17,87±0,1	[368]	1384	1409	2560	Mg
<DyCl <sub>3</sub> >	-239,0±2,6	[918]	35,1±2,4	—	—	651	—	—
<Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub> >	-445,3±3,0	[808]	35,8±0,1	[536]	2200	2380	—	Sc <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
<Er>	0	—	17,5±0,15	[412]	1470	1522	2860	Mg
<ErCl <sub>3</sub> >	-229,1±1,0	[332]	35,1±1,0	[332]	—	774	—	—
<Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub> >	-453,6±1,0	[371]	36,6±0,1	[536]	2270	2400	—	Sc <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
<Eu>	0	—	19,3	[99]	—	—	—	—
<EuCl <sub>3</sub> >	-220,4±1,8	[779]	30,0±3,5	[779]	—	817	1600	О. ц. к.
<Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> >	-412,4±2,5	—	35,0	—	—	623	—	Моноклин.
<EuS>	-106,7±1,8	[802]	23,6±1,8	[802]	622, 2240	2320	—	—
(F <sub>2</sub> )	0	—	48,44±0,1	[173, 125]	-227,6	-219,6	188	—
(F)	+18,86±0,6	[817]	37,92±0,02	[817]	—	—	—	—
<Fe>	0	—	6,52±0,03	[99]	911, 1392	1536	2860	Na
<Fe>	+99,3±0,3	[99]	43,11	[99]	—	—	—	—
<FeF <sub>2</sub> >	-170,0±2,5	—	20,8±0,1	[415]	—	1100	1837	TiO <sub>2</sub>
<FeF <sub>3</sub> >	-249,0	[817]	23,5	[817]	—	0	930	Ромбоэдр.
<FeCl <sub>2</sub> >	-81,8±0,2	[158, 551]	28,2±0,5	[907]	—	677	1012	CdCl <sub>2</sub>
<FeCl <sub>3</sub> >	-95,5±0,2	[907]	34,0±0,4	[817]	—	308	315	AsI <sub>3</sub>
<FeBr <sub>2</sub> >	-59,7±0,5	[918]	33,4±0,7	[907]	—	688	968	—
<FeBr <sub>3</sub> >	-63,9±2,0	[158]	41,5±3,0	—	377	691	968	AsI <sub>3</sub>
<FeI <sub>2</sub> >	-27,8±2,0	[907]	40,6±0,8	[907]	—	—	—	—
<FeOCl>	-97,65±2,0	[406]	18,3±1,5	[406]	—	—	—	—
<Fe <sub>0,95</sub> O> *17	-63,2±0,3	[307]	14,05±0,2	[307]	—	1378	—	NaCl
<Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> >	-266,9±1,0	[307]	36,2±0,6	[307]	—	1597	—	Шпинели
<Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> >	-196,3±0,8	[307]	20,9±0,1	[503]	—	1594	—	—
<FeOOH>	-133,6	[918]	14,2±1,2	—	—	—	—	—
<FeS> *18	-24,0±0,6	[907]	14,41±0,05	[907]	138, 325	1195	—	NiAs
<FeS <sub>2</sub> >	-41,0±2,0	[854]	12,65±0,1	[503]	—	743	—	См. Приложение 2
<FeSO <sub>4</sub> >	-222,0±3,0	[817]	28,91	[817]	—	—	—	—

1	2	3	4	5	6	7	8	9
$\langle \text{Fe}_3(\text{SO}_4)_3 \rangle$	$(-617,35 \pm 2,0)$	—	$73,5 \pm 0,5$	[796]	—	—	—	—
$\langle \text{FeSe}_{0,96} \rangle$	$-16,0 \pm 1,5$	[854]	$16,54 \pm 1,0$	[854]	457	—	—	Тетрагон. PbO
$\langle \text{FeSe}_{1,14} \rangle$	$-15,8 \pm 0,8$	[854]	$20,95 \pm 1,0$	[854]	—	—	—	Гексагон. NiAs
$\langle \text{Fe}_8\text{Se}_4 \rangle^{*19}$	$-50,7 \pm 0,7$	[854]	$66,9 \pm 3,0$	[854]	—	—	—	Моноклин.
$\langle \text{FeTe}_{0,9} \rangle$	$-5,5 \pm 0,9$	[854]	$19,15 \pm 0,1$	[854]	—	927	6	—
$\langle \text{FeTe}_2 \rangle$	$-17,2 \pm 1,1$	[854]	$23,95 \pm 0,15$	[854]	—	660	—	—
$\langle \text{Fe}_4\text{N} \rangle$	$-2,65 \pm 1,0$	[907]	$37,2 \pm 1,8$	—	—	—	—	Ag *20
$\langle \text{Fe}_3\text{P} \rangle$	$-39,2 \pm 2,0$	[307]	$24,3 \pm 3,0$	—	—	1166	—	Тетрагон.
$\langle \text{Fe}_2\text{P} \rangle$	$-38,3 \pm 2,0$	[307]	$17,3 \pm 2,0$	—	—	1365	—	См. Приложение 2
$\langle \text{FeP} \rangle$	$-33,0 \pm 3,0$	[307]	—	—	—	—	—	CoP
$\langle \text{FeP}_2 \rangle$	$-52,8 \pm 4,0$	[307]	—	—	—	—	—	Марказита
$\langle \text{Fe}_3\text{C} \rangle$	$+6,0 \pm 1,0$	[99]	$25,0 \pm 1,0$	[99]	212	1225	—	Орторомб.
$\langle \text{FeCO}_3 \rangle$	$-177,0 \pm 1,8$	[918]	$22,2 \pm 0,4$	[125]	—	—	—	MgCO <sub>3</sub>
$\langle \text{Fe}(\text{CO})_5 \rangle$	$-173,0 \pm 2,0$	[907]	$106,4 \pm 0,8$	[907]	—	—	—	—
$\langle \text{FeSi} \rangle$	$-18,38 \pm 1,2$	[769]	$10,0 \pm 0,5$	[769]	—	1410	—	Кубич.
$\langle \text{Fe}_2\text{SiO}_4 \rangle$	$-8,2 \pm 1,5^{*1}$	[840]	$34,7 \pm 0,5$	[125]	—	1220	—	Mg <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>
$\langle \text{Fe}_2\text{B} \rangle$	$-17,0 \pm 4,0$	[795]	13,54	—	—	1389	—	—
$\langle \text{FeTi} \rangle$	$-9,7 \pm 0,4$	[308]	$12,6 \pm 2,1$	—	—	1317	—	CsCl
$\langle \text{FeTiO}_3 \rangle$	$-7,1 \pm 1,2^{*1}$	—	$25,3 \pm 0,3$	[125]	—	1200	—	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
$\langle \text{FeB} \rangle$	$-17,0 \pm 4,0$	[795]	6,62	—	—	1650	—	—
$\langle \text{FeAl}_2\text{O}_4 \rangle$	$-6,65 \pm 0,3^{*1}$	[768]	$25,5 \pm 0,2$	[768]	—	1780	—	Шпинели
$\langle \text{Fe}_2\text{ZnO}_4 \rangle$	$-1,2 \pm 1,0^{*1}$	[840]	$32,2 \pm 0,2$	[377]	—	1720	—	—
$\langle \text{FeMoO}_4 \rangle$	$-13,0 \pm 4,5^{*1}$	[840]	$30,9 \pm 0,5$	[840]	—	—	—	—
$\langle \text{FeWO}_4 \rangle$	$-18,0 \pm 3,0^{*1}$	[840]	$31,5 \pm 0,5$	[840]	—	—	—	—
$\langle \text{Fe}_2\text{NiO}_4 \rangle$	$-5,4 \pm 2,0^{*1}$	[840]	$30,1 \pm 0,2$	[377]	—	580	1650	Шпинели
$\langle \text{Fe}_2\text{CoO}_4 \rangle$	$-6,6 \pm 0,6$	[840]	$34,1 \pm 2,0$	[840]	—	—	—	»
$\langle \text{FeCo}_2\text{O}_4 \rangle$	—	—	$30,0 \pm 0,2$	[377]	—	—	—	»
$\langle \text{FeCr}_2\text{O}_4 \rangle$	$-12,45 \pm 0,5^{*1}$	[812]	$35,1 \pm 0,4$	[812]	—	—	—	»
$\langle \text{FeV}_2\text{O}_4 \rangle$	$-5,8 \pm 0,5^{*1}$	[812]	$37,5 \pm 0,7$	[812]	—	—	—	—



1	2	3	4	5	6	7	8	9
$\langle \text{Fe}_3\text{Mo}_2 \rangle$	$-1,0 \pm 2,0$	[902]	$35,0 \pm 2,0$	[902]	—	1370	—	—
$\langle \text{Ga} \rangle$	0	—	$9,8 \pm 0,1$	[1, 125]	—	30	2420	См. Приложение 2
$\langle \text{Ga} \rangle$	$68,3 \pm 2,5$	[457]	$40,4 \pm 0,2$	[99]	—	—	—	—
$\langle \text{GaCl}_3 \rangle$	$-125,4 \pm 1,1$	[907]	$32,3 \pm 3,3$	—	—	78	302	—
$\langle \text{GaBr}_3 \rangle$	$-92,4 \pm 1,0$	[27]	$43,0 \pm 2,8$	—	—	122	292	—
$\langle \text{GaI}_3 \rangle$	$-57,2 \pm 2,9$	[907]	$48,7 \pm 4,0$	—	—	213	—	—
$\langle \text{Ga}_2\text{O}_3 \rangle$	$-258,8 \pm 1,2$	[310, 484, 22]	$20,23 \pm 0,1$	[1]	—	1795	—	$\text{Cr}_2\text{O}_3$
$\langle \text{Ga}_2\text{S} \rangle$	$+5,0 \pm 8,0$	[854]	$69,3 \pm 2,0$	[854]	—	—	—	—
$\langle \text{CaS} \rangle$	$-50,0 \pm 5,0$	[854]	$13,8 \pm 1,5$	[854]	—	960	—	ZnS
$\langle \text{Ca}_2\text{S}_3 \rangle$	$-122,8 \pm 3,0$	—	$33,4 \pm 3,5$	—	—	—	—	ZnS
$\langle \text{GaSe} \rangle$	$-38,5 \pm 2,5$	[854]	$16,8 \pm 0,5$	—	—	960	—	ZnS
$\langle \text{Ga}_2\text{Se}_3 \rangle$	$-97,0 \pm 4,0$	—	$45,9 \pm 3,7$	—	—	1020	—	ZnS
$\langle \text{Ga}_2(\text{SeO}_4)_3 \rangle$	$-472,8 \pm 3,6$	[906]	(72,5)	—	—	—	—	—
$\langle \text{GaTe} \rangle$	$-29,5 \pm 2,3$	[854]	$20,4 \pm 0,15$	[854]	—	835	—	ZnS
$\langle \text{Ga}_2\text{Te}_3 \rangle$	$-65,0 \pm 2,6$	[80]	$53,2 \pm 2,5$	[421]	670	792	—	~ZnS
$\langle \text{GaN} \rangle$	$-26,2 \pm 2,2$	[854]	$7,1 \pm 1,8$	—	—	1500	—	Вюрцит
$\langle \text{GaAs} \rangle$	$-19,5 \pm 0,6$	[840]	$15,35 \pm 0,1$	[854]	—	1238	—	—
$\langle \text{GaP} \rangle$	$-29,2 \pm 2,0$	[908]	$12,5 \pm 0,2$	[850]	—	1520	—	—
$\langle \text{GaSb} \rangle$	$-10,0 \pm 0,3$	[611, 421]	$18,48 \pm 0,3$	[591, 421]	—	712	—	ZnS
$\langle \text{Gd} \rangle$	0	—	$16,24 \pm 0,2$	[99]	1260	1312	3270	Mg
$\langle \text{GdOCl} \rangle$	$-235,1 \pm 0,9$	[793]	$22,8 \pm 2,2$	—	—	—	—	—
$\langle \text{GdCl}_3 \rangle$	$-240,1 \pm 1,0$	[332]	$34,9 \pm 0,6$	[332]	—	609	—	—
$\langle \text{Gd}_3\text{I} \rangle$	-142,0	[318]	51,8	—	740	930	—	—
$\langle \text{Gd}_2\text{O}_3 \rangle$	$-434,0 \pm 4,0$	[372]	$36,0 \pm 0,1$	[536]	—	2340	—	$\text{Sc}_2\text{O}_3$
$\langle \text{Ge} \rangle$	0	—	$7,43 \pm 0,05$	[482, 591]	—	937	2834	Алмаз
$\langle \text{Ge} \rangle$	$+89,5 \pm 0,5$	[99]	40,10	[99]	—	—	—	—
$\langle \text{GeH}_4 \rangle$	$+21,7 \pm 0,5$	[907]	$51,9 \pm 0,2$	[907]	—	—	—	—
$\langle \text{GeF}_2 \rangle$	$-157,35 \pm 1,0$	[749]	20,1	—	—	—	—	—

1	2	3	4	5	6	7	8	9
(GeF <sub>4</sub> )	-284,87±0,3	[797]	72,35±0,2	[907]	—	—	—	—
{GeCl <sub>4</sub> }	(-130,0)	[198]	—	—	—	—	-36	—
(GeCl <sub>4</sub> )	-120,6	[907]	83±0,3	[907]	—	-50	84	—
(GeBr <sub>4</sub> )	-71,4±2,2	[907]	94,7±0,4	[907]	—	—	—	—
(GeI <sub>4</sub> )	-9,0±2,5	[907]	102,5±0,5	[907]	—	26	—	—
(GeO)	-7,33	[907]	53,5±0,05	[907]	—	146	—	—
(GeO <sub>2</sub> )	-138,6±0,3	[754]	9,5±0,05	[754]	1035	—	—	—
(GeS)	-18,2±1,1	[854]	15,77±0,24	[854]	—	1116	—	Тетрагон.
(GeS)	+23,2±2,0	[854]	56,26±0,5	[854]	—	665	—	Орторомб.
(GeS <sub>2</sub> )	-37,5±3,0	[854]	20,9±0,5	[854]	—	—	—	—
(GeSe)	-16,5±2,5	[854]	18,9±0,3	[854]	—	860	—	—
(GeSe <sub>2</sub> )	-27,0±5,0	[854]	26,9±1,0	[854]	—	675	—	—
(GeTe)	-7,8±3,0	[907]	21,3±0,3	[854]	—	740	—	—
(Ge <sub>3</sub> N <sub>4</sub> )	(-15,6)	[264]	(37,0)	—	—	724	—	—
(GeP)	-6,5±2,5	[232]	14,6±2,0	[232]	—	—	—	Be <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>
(H <sub>2</sub> )	0	—	31,21±0,02	[125]	—	—	—	—
(H)	-52,1±0,5	[198]	27,4±0,01	[125]	—	-259	-253	—
(HF)	-65,14±0,35	[817]	41,51	[918]	—	—	—	—
(HCl)	-22,063	—	44,643	—	—	-83	19,5	—
(HBr)	-8,695	—	47,463	—	—	-114	-8,5	—
(HI)	+6,3±0,19	—	49,35±0,01	—	—	-87	-67	—
{H <sub>2</sub> O}	-68,315	—	16,718	—	—	-51	-35	—
(H <sub>2</sub> O)	-57,795	—	45,106	—	—	0	100	—
{H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> }	44,87±0,05	[907]	26,17±0,12	[907]	—	—	—	—
(H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )	-32,59±0,04	[907]	55,66±0,12	[907]	—	-0,4	152	—
(H <sub>2</sub> S)	-4,9±0,1	[198]	49,15±0,1	[198]	—	-86	-60	—
{H <sub>2</sub> S <sub>2</sub> }	-4,3±0,2	[854]	48,0±3,0	[854]	—	-90	71	—
(H <sub>2</sub> S <sub>2</sub> )	+3,76±0,2	[854]	63,66	[854]	—	—	—	—
(H <sub>2</sub> Se)	+7,0±0,3	[854]	52,3±0,03	[854]	—	-66	-41	—
(H <sub>2</sub> Te)	+23,8±0,2	[854]	54,7±0,5	[854]	—	—	—	—

1	2	3	4	5	6	7	8	9
(HCN)	-32,2	[907]	48,20±0,03	[907]	—	—	—	—
(Hf)	0	—	10,41±0,05	[99]	1740	2230	4600	Mg
(Hf)	+148,0±1,0	[99]	44,65	[99]	—	—	—	—
(HfF <sub>4</sub> )	-461,4±2,5	[500]	32,5	—	—	—	—	—
(HfCl <sub>4</sub> )	-236,7±1,0	[505]	45,6±0,6	[243]	—	—	316	—
(HfO <sub>2</sub> )	-266,0±3,0	[97, 22]	14,2±0,1	[243]	1700	2810	—	Моноклин.
(HfN)	-88,2±0,6	[97]	12,1±1,5	—	—	3330	—	—
(HfC)	-52,3±0,7	[710]	9,45±0,1	[99]	—	3830	—	—
(HfB <sub>2</sub> )	-80,3±2,0	[918]	10,2±0,1	[918]	—	3370	—	—
{Hg}	0	—	18,14±0,03	[907]	—	-38,86	357	См. Приложение 2
(Hg)	+14,676	[99]	41,8	[99]	—	—	—	—
(HgF)	-58,7±3,5	[441]	20,9±2,0	—	—	570	—	—
(HgF <sub>2</sub> )	-95,0±10,0	[22]	28,0±5,0	[22]	—	645	(650)	—
(HgCl)	-31,5±0,3	[22, 198]	23,0±0,5	[125]	—	543	—	Тетрагон.
(HgCl <sub>2</sub> )	-54,55±0,3	[907]	33,47	[907]	155	280	302	Орторомб.
(HgBr)	-24,7±0,3	[198]	26,0±0,5	[125]	—	407	—	HgCl
(HgBr <sub>2</sub> )	-40,6±0,3	[907]	43,0	[907]	—	238	—	—
(HgI)	14,4±0,2	[198]	28,1	[907]	—	—	—	HgCl
(HgI <sub>2</sub> ) *21	25,2±0,4	[198]	43,0±1,8	[918]	96	256	353	См. Приложение 2
(HgO) *21	21,7±0,2	[198]	16,8±0,1	[125]	—	—	—	—
(HgS) *21	12,75±1,0	[854]	19,7±0,5	[854]	345	825	—	Гексагон.
(Hg <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	-177,6±3,0	[918]	48,0±0,1	[125, 588]	—	—	—	—
(HgSO <sub>4</sub> )	-168,3±3,0	[918]	33,5±2,0	—	—	—	—	—
(HgSe)	-10,35±3,3	[859]	24,1±1,0	[854]	—	770	—	ZnS
(HgSeO <sub>3</sub> )	-87,3±1,2	[907]	38,8±8,0	[907]	360	—	—	—
(HgTe)	-7,6±1,0	[854]	27,0±0,5	[854]	670	—	—	ZnS
(Ho)	0	—	17,93	[99]	1428	1470	2700	Mg
(HoF <sub>3</sub> )	-408,0	[918]	26,5±2,8	—	—	1070	1143	—

1	2	3	4	5	6	7	8	9
(GeF <sub>4</sub> )	-284,87±0,3	[797]	72,35±0,2	[907]	—	—	-36	—
{GeCl <sub>4</sub> }	(-130,0)	[198]	—	—	—	-50	84	—
(GeCl <sub>4</sub> )	-120,6	[907]	83±0,3	[907]	—	—	—	—
(GeBr <sub>4</sub> )	-71,4±2,2	[907]	94,7±0,4	[907]	—	26	—	—
(GeI <sub>4</sub> )	-9,0±2,5	[907]	102,5±0,5	[907]	—	146	—	—
(GeO)	-7,33	[907]	53,5±0,05	[907]	—	—	—	—
{GeO <sub>2</sub> }	-138,6±0,3	[754]	9,5±0,05	[754]	1035	1116	—	—
{GeS}	-18,2±1,1	[854]	15,77±0,24	[854]	—	665	—	Тетрагон. Орторомб.
(GeS)	+23,2±2,0	[854]	56,26±0,5	[854]	—	—	—	—
{GeS <sub>2</sub> }	-37,5±3,0	[854]	20,9±0,5	[854]	—	860	—	—
{GeSe}	-16,5±2,5	[854]	18,9±0,3	[854]	—	675	—	—
{GeSe <sub>2</sub> }	-27,0±5,0	[854]	26,9±1,0	[854]	—	740	—	—
{GeTe}	-7,8±3,0	[907]	21,3±0,3	[854]	—	724	—	—
{Ge <sub>3</sub> N <sub>4</sub> }	(-15,6)	[264]	(37,0)	—	—	—	—	—
{GeP}	-6,5±2,5	[232]	14,6±2,0	[232]	—	—	—	Be <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>
(H <sub>2</sub> )	0	—	31,21±0,02	[125]	—	-259	-253	—
(H)	-52,1±0,5	[198]	27,4±0,01	[125]	—	—	—	—
(HF)	-65,14±0,35	[817]	41,51	[918]	—	-83	19,5	—
(HCl)	-22,063	—	44,643	—	—	-114	-8,5	—
(HBr)	-8,695	—	47,463	—	—	-87	-67	—
(HI)	+6,3±0,19	—	49,35±0,01	—	—	-51	-35	—
{H <sub>2</sub> O}	-68,315	—	16,718	—	—	0	100	—
(H <sub>2</sub> O)	-57,795	—	45,106	—	—	—	—	—
{H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> }	-44,87±0,05	[907]	26,17±0,12	[907]	—	-0,4	152	—
(H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )	-32,59±0,04	[907]	55,66±0,12	[907]	—	—	—	—
(H <sub>2</sub> S)	-4,9±0,1	[198]	49,15±0,1	[198]	—	-86	-60	—
{H <sub>2</sub> S <sub>2</sub> }	-4,3±0,2	[854]	48,0±3,0	[854]	—	-90	71	—
(H <sub>2</sub> S <sub>2</sub> )	+3,76±0,2	[854]	63,66	[854]	—	—	—	—
(H <sub>2</sub> Se)	+7,0±0,3	[854]	52,3±0,03	[854]	—	-66	-41	—
(H <sub>2</sub> Te)	+23,8±0,2	[854]	54,7±0,5	[854]	—	—	—	—

1	2	3	4	5	6	7	8	9
(HCN)	-32,2	[907]	48,20±0,03	[907]	—	—	—	—
<Hf>	0	—	10,41±0,05	[99]	1740	2230	4600	Mg
(Hf)	+148,0±1,0	[99]	44,65	[99]	—	—	—	—
<HfF <sub>4</sub> >	-461,4±2,5	[500]	32,5	—	—	—	—	—
<HfCl <sub>4</sub> >	-236,7±1,0	[505]	45,6±0,6	[243]	—	—	316	—
<HfO <sub>2</sub> >	-266,0±3,0	[97, 22]	14,2±0,1	[243]	1700	2810	—	Моноклин.
<HfN>	-88,2±0,6	[97]	12,1±1,5	—	—	3330	—	—
<HfC>	-52,3±0,7	[710]	9,45±0,1	[99]	—	3830	—	—
<HfB <sub>2</sub> >	-80,3±2,0	[918]	10,2±0,1	[918]	—	3370	—	—
{Hg}	0	—	18,14±0,03	[907]	—	-38,86	357	См. Приложение 2
<Hg>	+14,676	[99]	41,8	[99]	—	—	—	—
<HgF>	-58,7±3,5	[441]	20,9±2,0	—	—	570	—	—
<HgF <sub>2</sub> >	-95,0±10,0	[22]	28,0±5,0	[22]	—	645	(650)	—
<HgCl>	-31,5±0,3	[22, 198]	23,0±0,5	[125]	—	543	—	Тетрагон.
<HgCl <sub>2</sub> >	-54,55±0,3	[907]	33,47	[907]	155	280	302	Орторомб.
<HgBr>	-24,7±0,3	[198]	26,0±0,5	[125]	—	407	—	HgCl
<HgBr <sub>2</sub> >	-40,6±0,3	[907]	43,0	[907]	—	238	—	—
<HgI>	14,4±0,2	[198]	28,1	[907]	—	—	—	HgCl
<HgI <sub>2</sub> > *21	25,2±0,4	[198]	43,0±1,8	[918]	96	256	353	См. Приложение 2
<HgO> *21	21,7±0,2	[198]	16,8±0,1	[125]	—	—	—	—
<HgS> *21	12,75±1,0	[854]	19,7±0,5	[854]	345	825	—	Гексагон.
<Hg <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> >	-177,6±3,0	[918]	48,0±0,1	[125, 588]	—	—	—	—
<HgSO <sub>4</sub> >	-168,3±3,0	[918]	33,5±2,0	—	—	—	—	—
<HgSe>	-10,35±3,3	[859]	24,1±1,0	[854]	—	770	—	ZnS
<HgSeO <sub>3</sub> >	-87,3±1,2	[907]	38,8±8,0	[907]	360	—	—	—
<HgTe>	-7,6±1,0	[854]	27,0±0,5	[854]	670	—	—	ZnS
<Ho>	0	—	17,93	[99]	1428	1470	2700	Mg
<HoF <sub>3</sub> >	-408,0	[918]	26,5±2,8	—	—	1070	1143	—

1	2	3	4	5	6	7	8	9
$\langle \text{HoCl}_3 \rangle$	$-240,3 \pm 2,5$	[918]	$35,1 \pm 2,3$	—	—	720	—	—
$\langle \text{Ho}_2\text{O}_3 \rangle$	$-449,6 \pm 2,0$	[371]	$37,8 \pm 0,1$	[536]	2270	2390	—	—
$\langle \text{I}_2 \rangle$	0	—	$27,76 \pm 0,02$	—	—	114	183	$\text{Sc}_2\text{O}_3$
( $\text{I}_2$ )	$14,92 \pm 0,02$	—	62,277	—	—	—	—	См. Приложение 2
(I)	$25,52 \pm 0,02$	—	43,182	—	—	—	—	—
$\langle \text{In} \rangle$	0	—	$13,82 \pm 0,2$	[99]	—	—	—	—
(In)	$58,0 \pm 0,3$	[99]	41,50	[99]	—	157	2073	—
$\langle \text{InCl} \rangle$	$44,5 \pm 2,0$	[907]	$22,7 \pm 1,5$	[907]	120	225	591	—
$\langle \text{InCl}_2 \rangle$	$-86,7 \pm 4,0$	[907]	$29,2 \pm 4,0$	[907]	190	236	(523)	—
$\langle \text{InCl}_3 \rangle$	$-128,4 \pm 2,0$	[907]	$33,7 \pm 2,0$	—	—	583	—	—
$\langle \text{InBr} \rangle$	$-41,9 \pm 2,0$	[907]	$27,3 \pm 2,2$	—	—	285	—	InI
(InBr)	$-12,3 \pm 2,5$	[907]	$62,03 \pm 0,03$	[907]	—	—	—	—
$\langle \text{InBr}_3 \rangle$	$-98,2 \pm 2,0$	[907]	$42,7 \pm 3,3$	—	—	420	—	—
(InI)	$-27,8 \pm 2,0$	[414]	$31,1 \pm 2,0$	—	—	365	(986)	Орторомб.
$\langle \text{InI}_3 \rangle$	$-56,1 \pm 3,0$	[907]	$48,6 \pm 2,5$	—	1250	207	447	—
$\langle \text{In}_2\text{O}_3 \rangle$	$-221,3 \pm 0,4$	[907]	$25,8 \pm 0,8$	[907]	—	1910	—	$\text{Sc}_2\text{O}_3$
$\langle \text{InS} \rangle$	$-32,0 \pm 3,0$	[854]	$16,5 \pm 1,5$	[854]	—	680	—	—
(InS)	$+55,7 \pm 3,0$	[854]	60,15	[854]	—	—	—	—
$\langle \text{In}_5\text{S}_6 \rangle$	$-185,0 \pm 15,0$	[854]	$89,5 \pm 10,0$	[854]	387, 827	1090	—	—
$\langle \text{In}_2\text{S}_3 \rangle$	$-85,0 \pm 5,0$	[854]	$39,1 \pm 0,6$	[854]	670	—	—	—
$\langle \text{In}_2(\text{SO}_4)_3 \rangle$	$-651,4 \pm 0,9$	[907]	$72,2 \pm 0,5$	[907]	—	660	—	—
$\langle \text{InSe} \rangle$	$-28,2 \pm 3,0$	[854]	$19,5 \pm 1,0$	[854]	197, 650, 750	890	—	—
$\langle \text{In}_2\text{Se}_3 \rangle$	$-78,0 \pm 4,0$	[854]	$48,1 \pm 4,0$	[854]	—	—	—	—
$\langle \text{In}_2\text{Te} \rangle$	$-19,0 \pm 0,4$	[725]	$37,5 \pm 2,5$	—	—	695	—	—
$\langle \text{InTe} \rangle$	$-17,2 \pm 0,5$	[725]	$25,26 \pm 0,05$	[854]	610	670	—	—
$\langle \text{In}_2\text{Te}_3 \rangle$	$-45,8 \pm 0,7$	[725]	$57,0 \pm 2,0$	—	—	—	—	—
$\langle \text{In}_2\text{Te}_5 \rangle$	$45,8 \pm 0,6$	[725]	—	—	637	1055	—	—
$\langle \text{InP} \rangle$	$-18,0 \pm 2,0$	[908]	$14,28 \pm 0,1$	—	—	1200	—	Вюрцита

1	2	3	4	5	6	7	8	9
$\langle \text{InN} \rangle$	$-33,0 \pm 2,5$	[915]	$10,4 \pm 1,5$	—	—	942	—	—
$\langle \text{InAs} \rangle$	$-13,8 \pm 0,5$	[840]	$17,85 \pm 0,3$	[840]	—	525	—	ZnS
$\langle \text{InSb} \rangle$	$-7,44$	—	20,95	—	—	—	—	—
$\langle \text{Ir} \rangle$	0	—	$8,49 \pm 0,05$	[99]	—	2443	4430	Ag
(Ir)	$+160,0 \pm 1,5$	[99]	46,25	[99]	—	—	—	—
$\langle \text{IrF}_6 \rangle$	$-130,0 \pm 20,0$	[907]	$85,5 \pm 0,4$	[907]	—	—	—	—
$\langle \text{IrCl}_3 \rangle$	$-60,8 \pm 4,0$	[757]	$27,45 \pm 4,0$	[757]	—	—	—	—
$\langle \text{IrBr}_3 \rangle$	$(-33,1)$	[831]	(42,0)	—	—	—	—	—
$\langle \text{IrI} \rangle$	$-11,0 \pm 3,0$	[22]	$26,0 \pm 5,0$	[22]	—	—	—	—
$\langle \text{IrI}_2 \rangle$	$-20,0 \pm 3,0$	[22]	$38,0 \pm 5,0$	[22]	—	—	—	—
$\langle \text{IrO}_2 \rangle$	$-57,7 \pm 3,0$	[757]	$13,5 \pm 1,5$	[757]	—	—	—	TiO <sub>2</sub>
$\langle \text{IrO}_3 \rangle$	$+3,2 \pm 4,0$	—	$69,4 \pm 2,0$	—	—	—	—	—
$\langle \text{Ir}_2\text{S}_3 \rangle$	$-58,4 \pm 1,8$	[907]	23,2	[907]	—	—	—	—
$\langle \text{IrS}_2 \rangle$	$-34,6 \pm 1,5$	[907]	14,7	[907]	—	—	—	—
$\langle \text{K} \rangle$	0	—	$15,46 \pm 0,05$	—	—	63,2	770	Na
(K)	$+21,3 \pm 0,2$	[817]	38,30	—	—	—	—	—
$\langle \text{K}_2 \rangle$	$+30,37 \pm 0,5$	[817]	59,67	[817]	—	—	—	—
$\langle \text{KH} \rangle$	$-13,8 \pm 1,2$	[702]	$12,3 \pm 0,4$	[702]	—	—	—	—
$\langle \text{KF} \rangle$	$-135,9 \pm 0,1$	[817]	$15,9 \pm 0,1$	[269]	—	858	1517	NaCl
$\langle \text{KCl} \rangle$	$-104,37 \pm 0,2$	[817]	$19,73 \pm 0,1$	[817]	—	772	1437	NaCl
$\langle \text{KBr} \rangle$	$-94,12 \pm 0,4$	[817]	$22,93 \pm 0,1$	[817]	—	734	1398	NaCl
$\langle \text{KI} \rangle$	$-78,37 \pm 0,3$	[817]	$25,43 \pm 0,1$	[817]	—	681	1345	NaCl
$\langle \text{K}_2\text{O} \rangle$	$-86,8 \pm 0,8$	[817]	$22,5 \pm 1,5$	—	—	—	—	—
$\langle \text{KO}_2 \rangle$	$-68,0 \pm 0,8$	[817]	$29,3 \pm 1,2$	[817]	—	509	—	Тетрагон.
$\langle \text{KOH} \rangle$	$-101,5 \pm 0,4$	[817]	$18,85 \pm 0,2$	[817]	243	406	1327	—
$\langle \text{K}_2\text{S} \rangle$	$-102,4 \pm 3,5$	[198]	—	—	146	835	—	CaF <sub>2</sub>
$\langle \text{K}_2\text{SO}_3 \rangle$	$-272,0 \pm 5,0$	[879]	$38,4 \pm 4,0$	[879]	—	700	—	—
$\langle \text{K}_2\text{SO}_4 \rangle$	$-342,6 \pm 1,0$	[198]	$42,0 \pm 0,5$	[125]	586	1069	—	Орторомб.
$\langle \text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \rangle$	$-589,2 \pm 4,0$	[198]	$48,9 \pm 0,3$	[125]	—	—	—	—
$\langle \text{K}_2\text{Se} \rangle$	$-89,0 \pm 6,0$	—	—	—	—	—	—	CaF <sub>2</sub>

1	2	3	4	5	6	7	8	9
$\langle K_2HPO_4 \rangle$	-424,0	[830]	42,0	[830]	—	—	—	—
$\langle KH_2PO_4 \rangle$	-373,4	[830]	32,15	[830]	—	—	—	—
$\langle K_3Sb \rangle$	-45,0±8,0	—	—	—	—	812	—	Na <sub>3</sub> Bi
$\langle K_3Bi \rangle$	-54,1±4,0	[99]	47,3±4,0	—	—	675	—	Na <sub>3</sub> Bi
$\langle K_2CO_3 \rangle$	-274,9±1,5	[817]	37,17	[817]	—	901	—	—
$\langle K_2Si_4O_9 \rangle$	-73,9±3,0	[840]	63,5±3,0	[840]	592	770	—	—
$\langle K_2Si_2O_5 \rangle$	-71,5±3,0	[840]	43,5±2,0	[840]	—	1045	—	—
$\langle K_2SiO_3 \rangle$	-65,5±3,0	[840]	34,9±0,5	[840]	—	976	—	Орторомб.
$\langle K_2CrO_4 \rangle$	-331,2±1,2	[803, 896]	47,8±0,8	[124, 125]	666	971	—	—
$\langle KTi \rangle$	-13,5±2,5	—	—	—	—	335	—	—
$\langle KHg \rangle$	-13,4±1,0	[264]	—	—	—	180	—	Триклин.
$\langle KHg_2 \rangle$	-18,5±1,5	[264]	—	—	—	275	—	Орторомб.
$\langle KHg_3 \rangle$	-20,0±2,0	[264]	—	—	—	204	—	—
$\langle KHg_4 \rangle$	-21,5±2,0	[264]	—	—	—	173	—	—
$\langle KHg_8 \rangle$	-25,0±2,5	[264]	—	—	—	(70)	—	—
$\langle La \rangle$	-0	—	13,6±0,5	[182, 125]	280, 861	920	3460	Mg
$\langle La \rangle$	+103,0	[99]	43,56	[99]	—	—	—	—
$\langle LaH_2 \rangle$	-45,2	[918]	12,35±0,07	[759]	—	—	—	—
$\langle LaF_3 \rangle$	-426,0	[784]	27,1	—	—	1493	—	—
$\langle LaCl_3 \rangle$	-255,9±0,8	[332]	(34,5)	[332]	—	855	1812	UCl <sub>3</sub>
$\langle LaBr_3 \rangle$	-208,0	[784]	43,5	—	—	788	—	—
$\langle LaI_3 \rangle$	-157,0±2,5	[88]	51,3	—	—	761	1472	PuBr <sub>3</sub>
$\langle La_2O_3 \rangle$	-428,6±0,5	[682]	30,6±0,1	[494]	2040, 2210	2320	—	См. Приложе- ние 2
$\langle LaOCl \rangle$	-243,8±2,0	[793]	19,8±2,5	—	—	—	—	—
$\langle La_2S_3 \rangle$	-292,0±16,0	[854]	39,43±0,1	—	—	2130	—	Ce <sub>2</sub> S <sub>3</sub>
$\langle La_2Se_3 \rangle$	-223,0±5,0	[854]	48,33±0,2	[854]	—	1630	—	—
$\langle La_2Te_3 \rangle$	-187,5±6,1	[854]	56,36±0,1	[854]	—	1490	—	—
$\langle LaN \rangle$	-71,5±4,0	[264]	10,6±1,1	—	—	2450	—	—
$\langle LaAl_2 \rangle$	-36,0±9,0	[264]	23,60±0,05	[777]	—	1924	—	NaCl



1	2	3	4	5	6	7	8	9
$\langle \text{LaMg} \rangle$	$-4,3 \pm 1,2$	[866]	$22,35 \pm 1,5$	[866]	—	—	—	$\text{MgCu}_2$
$\langle \text{Li} \rangle$	0	—	$6,95 \pm 0,1$	[568]	—	—	—	Na
$\langle \text{Li} \rangle$	$+38,5 \pm 2,0$	[293]	$33,15 \pm 0,1$	[293]	—	181	1324	—
$\langle \text{Li}_2 \rangle$	$+50,5 \pm 3,0$	[293]	$47,05 \pm 0,2$	[293]	—	—	—	—
$\langle \text{LiH} \rangle$	$-21,5 \pm 0,2$	[386, 138]	$4,8 \pm 0,1$	[702]	—	688	—	LiCl
$\langle \text{LiF} \rangle$	$-147,45 \pm 1,5$	[817]	$8,5 \pm 0,05$	[36]	—	848	1681	NaCl
$\langle \text{LiCl} \rangle$	$-96,9 \pm 2,0$	[198, 225]	$14,17 \pm 0,1$	[620]	—	610	1382	NaCl
$\langle \text{LiBr} \rangle$	$-83,4 \pm 2,0$	[198]	$17,0 \pm 2,0$	[22]	—	550	1310	NaCl
$\langle \text{LiI} \rangle$	$-64,8 \pm 2,0$	[198]	$20,5 \pm 2,0$	—	—	469	1170	NaCl
$\langle \text{Li}_2\text{O} \rangle$	$-142,6 \pm 1,0$	[198, 104, 552]	$9,06 \pm 0,05$	[104]	—	$>1700$	—	$\text{CaF}_2$
$\langle \text{Li}_2\text{O}_2 \rangle$	$-151,8 \pm 2,0$	[138]	13,5	—	225	Разло- жение	—	—
$\langle \text{LiOH} \rangle$	$-116,6 \pm 0,3$	[198, 104]	$10,2 \pm 0,1$	[11]	—	473	770	SnO
$\langle \text{Li}_2\text{S} \rangle$	$-106,7 \pm 2,0$	[854]	14,5	—	—	950	—	$\text{CaF}_2$
$\langle \text{Li}_2\text{SO}_4 \rangle$	$-342,8 \pm 2,5$	[138]	$29,0 \pm 6,0$	[155]	575	859	—	—
$\langle \text{Li}_2\text{Se} \rangle$	$-96,0 \pm 9,0$	[854]	$17,0 \pm 3,0$	[854]	—	1102	—	$\text{CaF}_2$
$\langle \text{Li}_2\text{Te} \rangle$	$-85,0 \pm 5,0$	[854]	$18,5 \pm 3,0$	[854]	—	—	—	—
$\langle \text{Li}_3\text{N} \rangle$	$-47,0 \pm 0,5$	[264]	—	—	—	Разло- жение	—	Гексагон.
$\langle \text{Li}_3\text{Sb} \rangle$	$-43,0 \pm 3,0$	[264]	—	—	—	(960)	—	$\text{Na}_3\text{Bi}$
$\langle \text{Li}_3\text{Bi} \rangle$	$-55,5 \pm 4,0$	[264]	—	—	—	1145	—	$\text{BiF}_3$
$\langle \text{Li}_2\text{CO}_3 \rangle$	$-290,8 \pm 2,0$	[198]	21,55	[817]	—	726	—	—
$\langle \text{Li}_2\text{SiO}_3 \rangle$	$-33,4 \pm 2,0$ *1	[840]	$19,2 \pm 0,3$	[840]	—	1201	—	—
$\langle \text{Li}_2\text{TiO}_3 \rangle$	$-30,9 \pm 2,5$ *1	[721]	$21,9 \pm 0,1$	[303]	—	1077	—	—
$\langle \text{LiAl} \rangle$	$-11,7 \pm 2,5$	—	$11,2 \pm 1,5$	—	—	720	—	NaCl
$\langle \text{LiAlO}_2 \rangle$	$-12,9 \pm 1,5$ *1	[359]	$12,7 \pm 0,1$	[398]	—	1430	—	—
$\langle \text{LiTl} \rangle$	$-12,8 \pm 1,0$	[264]	—	—	—	508	—	CsCl
$\langle \text{LiFeO}_2 \rangle$ *1	$-4,25 \pm 0,5$	[353]	$18,0 \pm 0,2$	[398]	600	—	—	Тетрагон.
$\langle \text{Li}_2\text{BeF}_4 \rangle$	$-544,25 \pm 1,9$	[755]	$29,8 \pm 2,0$	[817]	—	472	—	—

1	2	3	4	5	6	7	8	9
$\langle \text{LiBeF}_3 \rangle$	$-394,55 \pm 2,0$	[755]	$21,3 \pm 2,0$	[817]	—	—	—	—
$\langle \text{Lu} \rangle$	0	—	$12,8 \pm 0,2$	[99]	1600	1663	3395	—
$\langle \text{Lu}_2\text{O}_3 \rangle$	$-449,8 \pm 3,0$	[371]	$26,3 \pm 0,2$	—	—	—	—	—
$\langle \text{Mg} \rangle$	0	—	$7,81 \pm 0,02$	[99]	—	649	1090	— Sc <sub>2</sub> O <sub>3</sub> См. Приложение 2
$\langle \text{Mg} \rangle$	$+35,0 \pm 0,3$	[99]	35,50	[99]	—	—	—	—
$\langle \text{MgH}_2 \rangle$	$-18,0 \pm 0,7$	[918]	$7,43 \pm 1,0$	[918]	—	—	—	—
$\langle \text{MgF}_2 \rangle$	$-268,5 \pm 1,5$	[918]	$13,68 \pm 0,1$	[918]	—	1263	2332	—
$\langle \text{MgCl}_2 \rangle$	$-153,3 \pm 0,2$	[918]	$21,42 \pm 0,2$	[918]	—	714	1418	Рутила
$\langle \text{MgBr}_2 \rangle$	$-125,3 \pm 1,2$	[918]	28,0	[918]	—	711	—	CdCl <sub>2</sub>
$\langle \text{MgI}_2 \rangle$	$-87,0 \pm 1,2$	[918]	$31,0 \pm 2,5$	—	—	650	—	CdI <sub>2</sub>
$\langle \text{MgO} \rangle$	$-143,7 \pm 0,2$	[817]	$6,44 \pm 0,1$	[817]	—	2825	3260	CdI <sub>2</sub>
$\langle \text{Mg(OH)}_2 \rangle$	$8,85 \pm 0,2$ *22	[772]	$15,1 \pm 0,05$	[828]	—	—	—	NaCl
$\langle \text{MgS} \rangle$	$-84,0 \pm 0,8$	[854]	$12,03 \pm 0,2$	[854]	—	—	—	CdI <sub>2</sub>
$\langle \text{MgSO}_4 \rangle$	$-307,1 \pm 3,0$	[918]	$21,9 \pm 0,2$	[828]	1010	1130	—	NaCl
$\langle \text{MgSe} \rangle$	$-65,2 \pm 4,0$	—	$15,0 \pm 2,0$	—	—	—	—	—
$\langle \text{MgSeO}_3 \rangle$	-215,15	[918]	$22,9 \pm 3,2$	—	—	—	—	NaCl
$\langle \text{MgTe} \rangle$	$-50,0 \pm 5,0$	[264]	$17,8 \pm 1,4$	—	—	—	—	—
$\langle \text{Mg}_3\text{N}_2 \rangle$	$-110,3 \pm 1,7$	[892]	$22,4 \pm 1,8$	[892]	550, 788	—	—	Вюрцита
$\langle \text{Mg}_3\text{P}_2 \rangle$	$-111,0 \pm 20,0$	—	$18,5 \pm 6,0$	—	—	—	—	Sc <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
$\langle \text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \rangle$	-903,6	[918]	45,22	[918]	—	1348	—	Sc <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
$\langle \text{Mg(NO}_3)_2 \rangle$	-189,0	[918]	39,2	[918]	—	—	—	—
$\langle \text{Mg}_3\text{Sb}_2 \rangle$	$-71,7 \pm 4,0$	—	$32,65 \pm 3,5$	—	925	1245	—	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
$\langle \text{Mg}_3\text{Bi}_2 \rangle$	-30,3	—	45,85	—	702	821	—	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
$\langle \text{Mg}_2\text{C}_3 \rangle$	$+19,0 \pm 8,0$	[101]	$14,0 \pm 2,5$	—	—	—	—	—
$\langle \text{MgC}_2 \rangle$	$+21,0 \pm 5,0$	[794]	$14,0 \pm 2,5$	—	—	—	—	—
$\langle \text{MgCO}_3 \rangle$	$-265,7 \pm 3,5$	[860]	$15,74 \pm 0,2$	[860]	—	Диссоц.	—	ThC <sub>2</sub>
$\langle \text{Mg}_2\text{Si} \rangle$	$-18,9 \pm 1,2$	[840]	$15,25 \pm 1,7$	[840]	—	1077	—	Ромбоэдр.
$\langle \text{Mg}_2\text{SiO}_4 \rangle$	$-15,0 \pm 0,5$ *1	[840]	$22,75 \pm 0,2$	[828]	—	1890	—	CaF <sub>2</sub>
$\langle \text{MgSiO}_3 \rangle$	$-8,7 \pm 0,7$ *1	[840]	$16,2 \pm 0,3$	[828]	—	1580	—	Орторомб.

1	2	3	4	5	6	7	8	9
$\langle \text{Mg}_2\text{Ge} \rangle$	$-27,53 \pm 0,4$	[840]	$17,43 \pm 0,45$	[840]	—	1115	—	—
$\langle \text{Mg}_2\text{Sn} \rangle$	$-19,25 \pm 1,3$	[840]	$24,25 \pm 0,04$	[840]	—	775	—	$\text{CaF}_2$
$\langle \text{Mg}_2\text{Pb} \rangle$	$-11,5 \pm 0,7$	—	$28,5 \pm 3,0$	—	—	549	—	$\text{CaF}_2$
$\langle \text{Mg}_2\text{TiO}_4 \rangle$	—	—	$24,8 \pm 0,2$	[243]	—	1830	—	Шпинели
$\langle \text{MgTiO}_3 \rangle$	$-5,5 \pm 0,5$ *1	—	$17,8 \pm 0,2$	[828]	—	1840	—	$\text{Cr}_2\text{O}_3$
$\langle \text{MgTi}_2\text{O}_5 \rangle$	—	—	$30,4 \pm 0,2$	[243]	—	—	—	$\text{Ti}_2\text{O}_3$
$\langle \text{MgB}_2 \rangle$	$-22,0$	[817]	$8,6 \pm 0,05$	[417]	—	—	—	—
$\langle \text{MgB}_4 \rangle$	$-25,1$	[817]	$12,4 \pm 0,1$	[417]	—	—	—	—
$\langle \text{MgAl}_2\text{O}_4 \rangle$	$-8,5 \pm 0,4$ *1	[840]	$19,25 \pm 0,1$	[304]	—	—	—	Шпинели
$\langle \text{MgCe} \rangle$	$-3,85 \pm 0,8$	[866]	$25,25 \pm 0,9$	[866]	—	740	—	$\text{CsCl}$
$\langle \text{MgZn}_2 \rangle$	$-7,8 \pm 1,0$	[548]	—	—	—	590	—	См. Приложение 2
233 $\langle \text{MgZn} \rangle$	$-4,0 \pm 0,3$	[548]	—	—	—	—	—	—
$\langle \text{MgNi}_2 \rangle$	$-13,5 \pm 0,5$	[548]	$21,2 \pm 0,1$	[548]	—	1145	—	См. Приложение 2
$\langle \text{Mg}_2\text{Ni} \rangle$	$-12,4 \pm 0,5$	[548]	$22,7 \pm 1,5$	—	—	[760]	—	Гексагон.
$\langle \text{Mg}_2\text{Ca} \rangle$	$-9,7 \pm 0,5$	[548]	$19,5 \pm 2,0$	[548]	—	—	—	—
$\langle \text{MgFe}_2\text{O}_4 \rangle$	$-3,7 \pm 0,4$ *1	[840]	$29,6 \pm 0,5$	[846]	—	(1700)	—	—
$\langle \text{MgMn}_2\text{O}_4 \rangle$	$-2,7 \pm 1,0$ *1	[840]	—	—	—	—	—	—
$\langle \text{MgCr}_2\text{O}_4 \rangle$	$-10,0 \pm 1,0$ *1	[840]	$25,3 \pm 0,3$	[840]	—	2350	—	Шпинели
$\langle \text{MgMoO}_4 \rangle$	$-12,9 \pm 1,0$ *1	[840]	$28,4 \pm 0,2$	[840]	—	—	—	—
$\langle \text{MgWO}_4 \rangle$	$-17,5 \pm 0,5$ *1	[840]	$24,1 \pm 0,2$	[840]	—	1358	—	—
$\langle \text{MgV}_2\text{O}_7 \rangle$	$-19,55 \pm 0,6$ *1	[711]	$47,8 \pm 0,9$	[637]	—	—	—	—
$\langle \text{MgV}_2\text{O}_6 \rangle$	$-11,75 \pm 0,4$ *1	[711]	$38,4 \pm 0,7$	[637]	—	710	—	—
$\langle \text{Mn} \rangle$	0	—	$7,65 \pm 0,02$	[99]	710, 1090, 1136	1244	—	См. Приложение 2
$\langle \text{Mn} \rangle$	$+67,7 \pm 1,0$	[99]	41,49	[99]	—	—	—	—
$\langle \text{MnF}_2 \rangle$	(-192)	—	$22,05 \pm 0,3$	[918]	—	856	—	Рутила
$\langle \text{MnF}_3 \rangle$	(-240)	—	$25,0 \pm 2,5$	—	—	—	—	Моноклин.
$\langle \text{MnCl}_2 \rangle$	$-115,2 \pm 0,5$	[551]	$28,25 \pm 0,1$	[453]	—	650	1231	$\text{CdCl}_2$

1	2	3	4	5	6	7	8	9
								CdI <sub>2</sub>
		[918]	33,0±2,5	—	—	638	—	CdI <sub>2</sub>
	—92,0±2,0	[399, 772]	36,0±2,5	—	—	1875	—	NaCl
⟨MnBr <sub>2</sub> ⟩	—58,0±3,0	[876]	14,3±0,2	[244, 828]	—56	1565	—	Тетрагон.
⟨MnI <sub>2</sub> ⟩	—92,0±0,5	[876]	36,8±0,8	[719]	1172	—	—	Sc <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
⟨MnO⟩ *23	—331,4±1,0	[876]	26,4±0,5	[303]	—	—	—	Орторомб.
⟨Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub> ⟩ *24	—228,7±1,2	[876]	12,7±0,1	[828]	250	—	—	—
⟨Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ⟩ *25	—124,3±0,5	[876]	—	—	—	—	—	Различная
⟨MnO <sub>2</sub> ⟩ *26	—174,1±2,5	[756]	—	—	—	1530	—	Пирита
⟨Mn <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ⟩	—51,0±0,5	[854]	19,2±0,2	[854]	—	—	—	—
⟨MnS⟩	—53,5±2,0	[854]	23,88±0,1	[854]	—	—	—	—
⟨MnS <sub>2</sub> ⟩	—254,6±1,0	[918]	26,8±0,3	[125]	—	—	—	Различная
⟨MnSO <sub>4</sub> ⟩	—37,0±2,5	[854]	21,7±0,5	[125]	—157	—	—	NiAs
⟨MnSe⟩	—26,6±2,0	[714]	22,4±0,5	[125]	—	1153	—	—
⟨MnTe⟩	—30,0±9,0	[854]	34,66±0,1	[854]	—	—	—	—
⟨MnTe <sub>2</sub> ⟩	—24,1±0,8	[564]	—	—	—	—	—	—
⟨Mn <sub>2,5</sub> N⟩ *27	—30,5±0,8	[564, 307]	—	—	—	—	—	—
⟨Mn <sub>4</sub> N⟩ *28	—23,0±4,0	[327]	12,5±2,2	—	—	1147	—	CoP
⟨MnP⟩	—41,6±7,5	—	23,1±4,5	—	—	—	—	—
⟨MnP <sub>3</sub> ⟩	—13,7±4,0	[327]	—	—	—	935	—	NiAs
⟨MnAs⟩	—7,8±0,8	[782]	32,7±1,5	[782]	—	948	—	—
⟨Mn <sub>2</sub> Sb⟩	—6,5±0,6	[782]	22,1±1,0	[782]	—	—	—	NiAs
⟨MnSb⟩	—4,7±4,0	[327]	—	—	—	—	—	NiAs
⟨MnBi⟩	—26,5±2,5	[794]	57,1±1,0	[794]	—	—	—	—
⟨Mn <sub>7</sub> C <sub>3</sub> ⟩	—213,7±1,2	[772]	20,5±0,3	[828]	—	—	—	MgCO <sub>3</sub>
⟨MnCO <sub>3</sub> ⟩	—19,0±3,0	[840]	24,8±0,3	[707]	—	(1070)	—	Кубич. DO <sub>3</sub>
⟨Mn <sub>3</sub> Si⟩	—48,0±9,0	[840]	57,0±0,8	[840]	—	1300	—	Гексагон. D <sub>8h</sub>
⟨Mn <sub>5</sub> Si <sub>3</sub> ⟩	—73,7±15,0	[840]	54,5±1,5	[840]	—	—	—	Тетрагон.
⟨Mn <sub>4</sub> Si <sub>7</sub> ⟩	—14,5±3,0	[840]	11,1±0,3	[840]	—	1275	—	Кубич. B <sub>20</sub>
⟨MnSi⟩	—11,8±0,7 *1	[301]	24,0±3,0	[840]	—	1345	—	Mg <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>
⟨Mn <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> ⟩	—5,9±0,4 *1	[131]	24,5±0,5	[840]	—	(1291)	—	Триклин.
⟨MnSiO <sub>3</sub> ⟩	—4,8±1,0	[681]	—	—	—	—	—	—
⟨MnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ⟩								

1	2	3	4	5	6	7	8	9
$\langle \text{MnSn}_2 \rangle$	$-6,55 \pm 0,7$	[845]	$31,28 \pm 0,9$	[845]	—	—	—	—
$\langle \text{MnB} \rangle$	-18,0	—	7,75	—	—	—	—	—
$\langle \text{MnB}_2 \rangle$	-22,5	—	8,25	—	—	—	—	—
$\langle \text{MnAl}_2\text{O}_4 \rangle$	$-9,0 \pm 1,0$ *29	—	$24,8 \pm 0,5$	—	—	1850	—	—
$\langle \text{MnCr}_2\text{O}_4 \rangle$	$-16,5 \pm 1,0$ *1	—	$32,0 \pm 0,5$	—	—	—	—	—
$\langle \text{MnMoO}_4 \rangle$	$-14,6 \pm 2,5$ *1	[840]	$32,5 \pm 2,2$	—	—	—	—	—
$\langle \text{Mo} \rangle$	0	—	$6,85 \pm 0,05$	[99]	—	2620	4600	Na
(Mo)	$-157,3 \pm 1,3$	[99]	43,46	[99]	—	—	—	—
(MoF <sub>6</sub> )	$-372,4 \pm 0,3$	[817]	$83,76 \pm 0,5$	[817]	—	7,5	34	—
$\langle \text{MoCl}_5 \rangle$	$-126,0 \pm 2,0$	[817]	$57,0 \pm 3,0$	[817]	—	194	264	NbCl <sub>5</sub>
(MoCl <sub>5</sub> )	$-107,0 \pm 1,3$	[817]	$95,0 \pm 3,0$	[817]	—	—	—	—
$\langle \text{MoCl}_4 \rangle$	$-114,0 \pm 2,0$	[817]	$53,5 \pm 3,0$	[817]	—	317	410	—
(MoCl <sub>4</sub> )	$-92,0 \pm 3,0$	[817]	88,9	[817]	—	—	—	—
$\langle \text{MoO}_2 \rangle$	$-140,5 \pm 0,4$	[817]	$11,95 \pm 0,3$	[817]	—	—	—	Моноклин.
$\langle \text{MoO}_3 \rangle$	$-178,1 \pm 0,2$	[817]	$18,59 \pm 0,15$	[817]	—	800	—	См. Приложение 2
(MoO <sub>3</sub> )	$-86,2 \pm 5,0$	[817]	$66,9 \pm 4,0$	[817]	—	—	—	—
(MoO <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )	$-151,3 \pm 3,5$	[817]	$80,7 \pm 1,3$	[817]	—	—	—	—
$\langle \text{Mo}_2\text{S}_3 \rangle$	$-98,0 \pm 3,0$	[854]	$27,0 \pm 3,0$	[854]	—	1185	—	Тетрагон.
$\langle \text{MoS}_2 \rangle$	$-65,8 \pm 1,4$	[854]	$14,96 \pm 0,25$	[854]	—	—	—	—
$\langle \text{Mo}_2\text{N} \rangle$ *30	$-16,6 \pm 0,5$	[307]	(21,0)	[307]	—	—	—	—
$\langle \text{Mo}_2\text{C} \rangle$ *31	$-11,0 \pm 0,7$	[722]	$15,7 \pm 0,2$	[722]	—	[2430]	—	Гексагон.
$\langle \text{Mo}(\text{CO})_6 \rangle$	$-235,3 \pm 2,5$	[358, 416]	$78,2 \pm 0,3$	[341]	—	Sb	102	A <sub>15</sub>
$\langle \text{Mo}_3\text{Si} \rangle$	$-27,8 \pm 2,3$	[840]	$25,45 \pm 0,2$	—	—	—	—	A <sub>15</sub> , C <sub>13</sub> Si
$\langle \text{Mo}_5\text{Si}_3 \rangle$	$-74,1 \pm 5,8$	[840]	$49,7 \pm 2,2$	[840]	—	—	—	D <sub>8h</sub> , кубич.
$\langle \text{MoSi}_2 \rangle$	$-31,5 \pm 2,3$	[840]	$15,55 \pm 0,9$	[840]	—	—	—	C <sub>11</sub> : тетрагон.
(N <sub>2</sub> )	0	—	$45,77 \pm 0,02$	—	-237,5	-210	-196	—
(N)	112,97	—	36,613	—	—	—	—	—
(NH <sub>3</sub> )	$-10,98 \pm 0,1$	—	$46,05 \pm 0,02$	—	—	-78	-33,5	—
(N <sub>2</sub> O)	$19,61 \pm 0,1$	[817]	$52,55 \pm 0,03$	[125]	—	—	—	—

1	2	3	4	5	6	7	8	9
(NO)	21,58±0,06	[817]	50,35±0,03	[125]	—	—	—	—
(N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	19,8±0,2	[817]	73,9±0,5	[817]	—	—	—	—
(NO <sub>2</sub> )	7,91±0,2	[817]	57,34±0,03	[817]	—	—	—	—
(N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> )	2,17±0,4	[817]	72,72±0,2	[817]	—	—	—	—
(N <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )	2,7±0,3	[817]	82,8±1,0	[817]	—	—	—	—
<NH <sub>4</sub> F>	-110,8±0,6	[907]	17,2±0,1	[707]	16	—	—	—
<NH <sub>4</sub> Cl>	-75,1±0,2	[907]	22,9±0,5	[907]	185	520	—	—
<NH <sub>4</sub> Br>	-56,56±0,2	[907]	26,97±0,1	—	140	542	—	—
<NH <sub>4</sub> I>	-48,04	[907]	—	—	-13	551	—	—
<(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> >	-282,1±0,18	[907]	52,6±0,3	[907]	—	—	—	—
<Na>	0	—	12,25±0,05	[568, 186, 828]	—	98	882	См. Приложение 2
236 (Na)	26,0±0,6	[293]	36,7±0,1	[293]	—	—	—	—
(Na <sub>2</sub> )	33,7±1,0	[293]	55,0±0,2	[293]	—	—	—	—
<NaH>	-13,5±0,2	[702]	9,55±0,1	[702]	—	—	—	NaCl
<NaF>	-137,52±0,2	[817]	12,24±0,02	[817]	—	996	1787	NaCl
<NaF>	-69,42±0,5	[817]	51,98	[817]	—	—	—	—
<NaCl>	-98,62±0,1	[817]	17,24±0,05	[817]	—	801	1465	См. Приложение 2
(NaCl)	-43,36±0,5	[817]	54,9	[817]	—	—	—	—
(NaBr)	-86,45±0,3	[817]	20,75±0,06	[817]	—	747	1393	NaCl
(NaBr)	-34,4±0,5	[817]	57,63	[817]	—	—	—	—
<NaI>	-68,8±0,2	[817]	23,5	[817]	—	660	1304	NaCl
<NaClO <sub>4</sub> >	-91,48	[817]	34,0	[817]	—	308	—	—
<Na <sub>2</sub> O>	-99,2±0,7	[817]	17,94	[817]	750, 970	1132	—	CaF <sub>2</sub>
(NaO)	+25,2±5,0	[867]	54,0±1,0	[867]	—	—	—	—
<Na <sub>2</sub> O <sub>2</sub> >	-123,0±1,5	[817]	22,6±0,3	[243]	—	675	—	Тетрагон.
<NaO <sub>2</sub> >	-62,5±1,0	—	27,7±0,3	[243]	—	—	—	K <sub>2</sub> O
<NaOH>	-101,8±0,2	[817]	15,4±0,2	[580]	299	323	(1560)	Тетрагон.
(NaOH)	-47,3±3,0	[817]	54,57±0,1	[817]	—	—	—	—

1	2	3	4	5	6	7	8	9
$\langle \text{Na}_2\text{S} \rangle$	$-89,5 \pm 3,0$	[854]	$19,0 \pm 3,0$	[854]	—	978	—	$\text{CaF}_2$
$\langle \text{NaS} \rangle$	$-48,1 \pm 1,7$	[854]	$10,7 \pm 2,5$	[854]	—	480	—	—
$\langle \text{Na}_2\text{S}_3 \rangle$	$-103,4 \pm 5,0$	[854]	$24,3 \pm 5,0$	[854]	—	353	—	—
$\langle \text{NaS}_2 \rangle$	$-49,2 \pm 2,8$	[854]	$20,0 \pm 3,3$	[854]	—	185	—	—
$\langle \text{Na}_2\text{SO}_4 \rangle$	$333,5 \pm 2,0$	—	$35,73 \pm 0,1$	[285, 828]	249, 707	884	—	Орторомб.
$\langle \text{Na}_2\text{Se} \rangle$	$-82,0 \pm 3,0$	[895]	—	—	—	900	—	$\text{CaF}_2$
$\langle \text{NaSe} \rangle$	$-46,4 \pm 5,0$	[854]	$15,0 \pm 2,5$	[854]	—	495	—	—
$\langle \text{Na}_2\text{Te} \rangle$	$-82,0 \pm 6,0$	[917]	$22,6 \pm 4,0$	[917]	—	953	—	$\text{CaF}_2$
$\langle \text{NaTe} \rangle$	$-41,4 \pm 2,5$	[917]	$20,0 \pm 3,5$	[917]	—	377	—	—
$\langle \text{NaTe}_3 \rangle$	$-50,3 \pm 5,0$	[917]	$34,7 \pm 5,5$	[917]	—	455	—	—
$\langle \text{Na}_3\text{As} \rangle$	$-52,0 \pm 6,0$	—	—	—	—	—	—	$\text{Na}_3\text{Bi}$
$\langle \text{Na}_3\text{Sb} \rangle$	$-47,2 \pm 3,0$	[264]	$42,1 \pm 4,0$	—	—	856	—	$\text{Na}_3\text{Bi}$
$\langle \text{NaSb} \rangle$	$-15,8 \pm 1,0$	[264]	$23,83 \pm 3,0$	—	—	475	—	Моноклин.
$\langle \text{Na}_3\text{Bi} \rangle$	$-45,5 \pm 3,0$	[264]	(38,2)	—	—	848	—	Гексагон.
$\langle \text{NaBi} \rangle$	$-15,6 \pm 1,0$	[264]	(26,2)	—	—	446	—	Ип, супер. I
$\langle \text{Na}_2\text{CO}_3 \rangle$	$-270,3 \pm 0,4$	[860]	$33,17 \pm 0,2$	[860]	450	850	—	—
$\langle \text{Na}_4\text{SiO}_4 \rangle$	$-86,0 \pm 5,0$ *1	[840]	$46,8 \pm 0,6$	[125]	—	1120	—	—
$\langle \text{Na}_2\text{SiO}_3 \rangle$	$-55,5 \pm 3,5$ *1	[921]	$27,2 \pm 0,3$	[125]	—	1088	—	Орторомб.
$\langle \text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5 \rangle_\alpha$	$-55,1 \pm 2,0$ *1	[840]	$39,4 \pm 0,6$	[125]	678, 707	874	—	»
$\langle \text{Na}_2\text{TiO}_3 \rangle$	$-51,0 \pm 4,0$ *1	—	$29,1 \pm 0,2$	[125]	287	1030	—	—
$\langle \text{Na}_2\text{Ti}_2\text{O}_5 \rangle$	$-55,5 \pm 5,0$ *1	—	$41,5 \pm 0,3$	[125]	—	985	—	—
$\langle \text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7 \rangle$	$-56,7 \pm 5,0$ *1	—	$55,9 \pm 0,5$	[125]	—	1128	—	—
$\langle \text{Na}_4\text{Sn} \rangle$	$-14,0 \pm 1,0$	[264]	—	—	—	405	—	Орторомб.
$\langle \text{Na}_2\text{Sn} \rangle$	$-14,4 \pm 1,0$	[264]	—	—	—	477	—	—
$\langle \text{NaSn} \rangle$	$-12,0 \pm 0,8$	[264]	—	—	—	576	—	—
$\langle \text{Na}_5\text{Pb}_2 \rangle$	$-34,3 \pm 2,5$	[307]	$81,3 \pm 9,0$	—	—	400	—	—
$\langle \text{NaPb} \rangle$	$-11,0 \pm 1,0$	[307]	$23,6 \pm 3,0$	—	—	368	—	—
$\langle \text{Na}_2\text{Pb}_5 \rangle$ *32	$-23,0 \pm 2,0$	[307]	$98,5 \pm 9,0$	—	—	320	—	Аг, супер. I
$\langle \text{NaTl} \rangle$	$-9,0 \pm 1,0$	[264]	—	—	—	306	—	См. Приложение 2

1	2	3	4	5	6	7	8	9
$\langle \text{NaCd}_2 \rangle$	$-7,0 \pm 1,2$	[840]	$32,8 \pm 2,2$	—	—	382	—	—
$\langle \text{Na}_3\text{AlF}_6 \rangle$	$-19,8 \pm 0,2$ *33	[797]	$57,0 \pm 0,4$	[379]	568, 880	1012	—	—
$\langle \text{NaAlO}_2 \rangle$	$-20,9 \pm 1,2$ *1	[359]	$16,0 \pm 0,2$	[378]	—	1560	—	—
$\langle \text{Na}_2\text{CrO}_4 \rangle$	$-317,6 \pm 1,9$	[896]	$44,4 \pm 1,9$	[797]	421	797	—	—
$\langle \text{NaCrO}_2 \rangle$	$-24,25 \pm 0,5$ *1	[840]	$19,9 \pm 1,6$	—	—	—	—	—
$\langle \text{NaFeO}_2 \rangle$	$-10,5 \pm 2,0$	—	$21,1 \pm 0,2$	—	—	1072	—	—
$\langle \text{Na}_2\text{MoO}_4 \rangle$	$-350,4 \pm 9,0$	—	$38,1 \pm 0,3$	[840]	485, 593, 642	698	—	—
$\langle \text{NaVO}_3 \rangle$	$-38,7 \pm 1,5$ *1	[711]	$27,2 \pm 0,3$	[711]	—	—	—	—
$\langle \text{Na}_4\text{V}_2\text{O}_7 \rangle$	$-127,7 \pm 4,0$ *1	[711]	$76,1 \pm 0,8$	[711]	—	—	—	—
$\langle \text{Na}_3\text{VO}_4 \rangle$	$-85,4 \pm 2,5$ *1	[711]	$45,3 \pm 0,5$	[711]	—	—	—	—
$\langle \text{Nb} \rangle$	0	—	$8,73 \pm 0,15$	[99]	—	2468	4750	Na
$\langle \text{Nb} \rangle$	$+172,4 \pm 4,0$	[99]	44,48	[99]	—	—	—	—
$\langle \text{NbF}_5 \rangle$	$-433,5 \pm 1,0$	[660, 172]	$38,3 \pm 0,7$	[445]	—	79	233	Моноклин.
$\langle \text{NbF}_5 \rangle$	$-415,2$	[755]	78,63	—	—	—	—	—
$\langle \text{NbCl}_3 \rangle$	$-139,0 \pm 3,0$	[602]	$35,2 \pm 2,5$	[602]	—	—	—	—
$\langle \text{NbCl}_4 \rangle$	$-166,0 \pm 2,5$	[602]	$44,0 \pm 2,5$	[602]	—	—	455	—
$\langle \text{NbCl}_5 \rangle$	$-190,5 \pm 1,0$	[763, 602]	$54,0 \pm 2,5$	[602]	—	205	247	Моноклин.
$\langle \text{NbBr}_5 \rangle$	$-131,53$	[752]	3,0	[752]	—	227	272	Орторомб.
$\langle \text{NbI}_5 \rangle$	$-64,7$	[752]	82,0	[752]	—	327	347	—
$\langle \text{NbOCl}_2 \rangle$	$-185,0 \pm 2,0$	[604]	—	—	—	—	—	—
$\langle \text{NbOCl}_3 \rangle$	$-210,2 \pm 2,5$	[602]	$38,0 \pm 2,5$	[602]	—	—	335	—
$\langle \text{NbO} \rangle$	$-100,3 \pm 3,0$	[817]	$11,0 \pm 2,0$	[817]	—	1935	—	Гексагон.
$\langle \text{NbO}_2 \rangle$	$-190,0 \pm 2,0$	[817]	$13,03 \pm 0,07$	[817]	817, 927	1902	—	Куб. (рутил)
$\langle \text{Nb}_2\text{O}_5 \rangle$	$-454,0 \pm 1,2$	[817]	$32,82 \pm 0,3$	[303]	—	1510	—	$\text{Ta}_2\text{O}_5$
$\langle \text{Nb}_2\text{N} \rangle$	$-59,4 \pm 1,5$	[755]	$16,0 \pm 1,2$	[755]	—	—	—	$\text{Co}_2\text{N}$
$\langle \text{NbN} \rangle$	$-55,9 \pm 1,5$	[755]	$9,0 \pm 1,0$	[755]	1370	2630	—	Гексагон.
$\langle \text{Nb}_2\text{C} \rangle$	$-44,5 \pm 2,0$	[755]	$15,3 \pm 0,1$	[755]	—	—	—	$\text{Co}_2\text{N}$
$\langle \text{NbC} \rangle$	$-33,0 \pm 1,0$	[755]	$8,38 \pm 0,1$	[755]	—	—	—	NaCl
$\langle \text{NbB}_2 \rangle$	$-60,0 \pm 4,0$	[740]	$9,0 \pm 0,1$	[740]	—	—	—	—



1	2	3	4	5	6	7	8	9
$\langle \text{NbSi}_2 \rangle$	$-33,0 \pm 11,0$	[840]	$16,7 \pm 2,5$	—	—	—	—	—
$\langle \text{NbFe}_2 \rangle$	$-14,7 \pm 3,0$	[755]	$18,0 \pm 2,0$	[755]	—	1650	—	—
$\langle \text{NbCr}_2 \rangle$	$-5,0 \pm 0,7$	[849]	$20,0 \pm 0,05$	[849]	1600	1740	—	—
$\langle \text{Nd} \rangle$	0	—	$17,0 \pm 1,0$	[99]	855	1016	3070	Mg
$\langle \text{NdH}_2 \rangle$	-46,0	[918]	$14,08 \pm 0,08$	[759]	—	—	—	—
$\langle \text{NdF}_3 \rangle$	$-399,0 \pm 9,0$	[742]	27,6	—	—	1377	—	—
$\langle \text{NdCl}_3 \rangle$	$-245,6 \pm 2,0$	[918]	$34,4 \pm 2,2$	—	—	760	—	UCl <sub>3</sub>
$\langle \text{NdI}_3 \rangle$	$-150,2 \pm 2,5$	[233, 779]	—	—	574	785	—	—
$\langle \text{NdOCl} \rangle$	$-241,7 \pm 2,0$	[793]	$22,6 \pm 2,0$	—	—	—	—	—
$\langle \text{Nd}_2\text{O}_3 \rangle$	$-432,1 \pm 1,2$	[683]	$37,9 \pm 0,1$	[846]	140	2272	—	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
$\langle \text{Nd}_2\text{S}_3 \rangle$	$-276,0 \pm 9,0$	[854]	$44,28 \pm 0,2$	[854]	—	2210	—	—
$\langle \text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3 \rangle$	(-932,0)	[233, 772]	68,9	—	—	—	—	—
$\langle \text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7 \rangle$	$-10,54^{*1}$	[832]	$62,0 \pm 2,7$	—	—	—	—	—
$\langle \text{Ni} \rangle$	0	—	$7,14 \pm 0,05$	[125]	—	1453	2910	Ag
$\langle \text{Ni} \rangle$	$+102,8 \pm 0,5$	[99]	43,52	[99]	—	—	—	—
$\langle \text{NiF}_2 \rangle$	$-157,0 \pm 0,9$	[907]	$17,6 \pm 0,1$	[356]	—	1450	1474	Рутила
$\langle \text{NiCl} \rangle$	$-55,0 \pm 9,0$	[597]	$57,5 \pm 2,5$	[597]	—	—	—	—
$\langle \text{NiCl}_2 \rangle$	$-73,0 \pm 0,5$	[30, 399]	$23,35 \pm 0,2$	[30, 828]	—	1009	970	CdCl <sub>2</sub>
$\langle \text{NiBi}_2 \rangle$	$-50,7 \pm 2,4$	[918]	$32,5 \pm 2,4$	—	—	963	919	CdCl <sub>2</sub>
$\langle \text{NiI}_2 \rangle$	$-18,7 \pm 2,0$	[918]	$36,8 \pm 2,4$	—	750	797	—	CdCl <sub>2</sub>
$\langle \text{NiO} \rangle$	$-57,5 \pm 0,5$	[307]	$9,1 \pm 0,1$	[379]	252	1955	—	NaCl
$\langle \text{Ni}_3\text{S}_2 \rangle$	$-51,6 \pm 2,5$	[854]	$32,0 \pm 0,3$	[636]	550	[790]	—	—
$\langle \text{NiS}_{0,84} \rangle^{*24}$	$-19,7 \pm 1,1$	[854]	$11,7 \pm 1,0$	[854]	391	[560]	—	—
$\langle \text{NiS} \rangle$	$-22,5 \pm 0,9$	[854]	$12,65 \pm 0,2$	[636]	389	996	—	NiAs
$\langle \text{NiSO}_4 \rangle$	$-208,7 \pm 0,6$	[907]	$24,82 \pm 0,25$	[907]	—	—	—	—
$\langle \text{NiSe}_{1,05} \rangle$	$-17,9 \pm 0,9$	[854]	$17,97 \pm 1,0$	[854]	320, 660	980	—	—
$\langle \text{NiSe}_{1,43} \rangle$	$-19,05 \pm 0,6$	[854]	$18,44 \pm 1,0$	[854]	(230)	—	—	—
$\langle \text{NiSeO}_3 \rangle$	$-135,6 \pm 1,6$	[854]	$24,7 \pm 2,0$	[854]	—	—	—	—
$\langle \text{NiTe} \rangle$	$-8,52 \pm 0,44$	[875]	$19,13 \pm 0,35$	—	—	—	—	NiAs
$\langle \text{Ni}_3\text{N} \rangle$	$+0,2 \pm 1,0$	[770]	—	—	—	—	—	Mg

1	2	3	4	5	6	7	8	9
$\langle \text{Ni}_3\text{P} \rangle$	$-47,83 \pm 2,5$	—	$25,4 \pm 3,2$	—	—	[970]	—	О. ц. к.
$\langle \text{Ni}_5\text{P}_2 \rangle$	$-93,5 \pm 4,5$	—	$44,2 \pm 5,1$	—	1025	1180	—	—
$\langle \text{Ni}_2\text{P} \rangle$	$-39,3 \pm 4,0$	—	$18,5 \pm 2,8$	—	—	1110	—	$\text{Fe}_2\text{P}$
$\langle \text{Ni}_6\text{P}_5 \rangle$	$-132,9 \pm 14,0$	—	$66,0 \pm 7,5$	—	—	—	—	—
$\langle \text{NiP}_2 \rangle$	$-30,9 \pm 3,5$	—	$17,5 \pm 4,0$	—	—	—	—	—
$\langle \text{NiP}_3 \rangle$	$-37,7 \pm 4,0$	—	$23,5 \pm 4,0$	—	—	—	—	—
$\langle \text{NiAs} \rangle$	$-17,2 \pm 0,9$	—	$12,4 \pm 2,7$	—	—	964	—	См. Приложение 2
$\langle \text{NiSb} \rangle$	$-20,0 \pm 1,2$	—	$18,7 \pm 3,0$	—	—	1160	—	$\text{NiAs}$
$\langle \text{NiBi} \rangle$	$-1,85 \pm 0,4$	—	$21,1 \pm 1,0$	—	—	[655]	—	—
$\langle \text{NiCO}_3 \rangle$	$-162,5 \pm 3,0$	[886]	$20,4 \pm 0,4$	[833]	—	—	—	—
$\langle \text{Ni}(\text{CO})_4 \rangle$	$-37,9 \pm 1,5$	[907]	$99,3 \pm 0,2$	[907]	—	—	—	—
$\langle \text{Ni}_2\text{Si} \rangle$	$-34,1 \pm 2,6$	[840]	—	—	1214	1318	—	Орторомб.
$\langle \text{Ni}_3\text{Si}_2 \rangle$	$-55,5 \pm 4,6$	[840]	—	—	[845]	—	—	Ag с. ст.
$\langle \text{NiSi} \rangle$	$-21,4 \pm 1,8$	[840]	$10,6 \pm 0,8$	[840]	—	992	—	$\text{FeSi}$
$\langle \text{NiSi}_2 \rangle$	$-22,5 \pm 3,0$	[840]	$15,6 \pm 1,1$	[840]	—	980	—	—
$\langle \text{Ni}_2\text{Ge} \rangle$	$-26,3 \pm 1,4$	—	$21,7 \pm 2,5$	—	—	—	—	—
$\langle \text{Ni}_3\text{Ti} \rangle$	$-33,5 \pm 1,5$	[152]	$25,0 \pm 2,7$	—	—	1378	—	Гексагон.
$\langle \text{NiTi} \rangle$	$-15,9 \pm 1,0$	[152]	$12,7 \pm 1,8$	—	—	1240	—	$\text{CsCl}$
$\langle \text{NiTi}_2 \rangle$	$-20,0 \pm 1,5$	[152]	$20,0 \pm 1,5$	—	—	1015	—	Г. ц. к.
$\langle \text{Ni}_3\text{Sn} \rangle$	$-24,6 \pm 2,6$	—	$31,4 \pm 4,4$	—	921	1174	—	$\text{MgCd}_3$
$\langle \text{Ni}_3\text{Sn}_2 \rangle$	$-46,05 \pm 1,2$	—	$41,5 \pm 4,5$	—	—	1264	—	$\text{NiAs}$
$\langle \text{Ni}_3\text{Sn}_4 \rangle$	$-56,3 \pm 0,9$	—	$61,6 \pm 4,5$	—	—	—	—	—
$\langle \text{Ni}_4\text{B}_3 \rangle$	$-74,5 \pm 12,0$	—	$27,4 \pm 4,5$	—	—	1540	—	—
$\langle \text{NiB} \rangle$	$-24,0 \pm 4,0$	—	$7,2 \pm 1,5$	—	—	[1600]	—	—
$\langle \text{Ni}_3\text{Al} \rangle$	$-36,6 \pm 2,0$	—	$27,2 \pm 1,0$	—	—	—	—	$\text{AuCu}_3$
$\langle \text{NiAl} \rangle$	$-28,3 \pm 1,2$	—	$12,93 \pm 0,1$	—	—	1639	—	$\text{CsCl}$
$\langle \text{Ni}_2\text{Al}_3 \rangle$	$-67,5 \pm 4,0$	[99]	$32,6 \pm 2,5$	—	—	1133	—	—
$\langle \text{NiAl}_3 \rangle$	$-36,0 \pm 2,0$	[99]	$26,45 \pm 1,7$	—	—	—	—	Орторомб.
$\langle \text{NiAl}_2\text{O}_4 \rangle$	$-1,45 \pm 0,3$ *35	[840]	$23,5 \pm 1,0$	—	—	(1830)	—	—

1	2	3	4	5	6	7	8	9
$\langle \text{NiTiO}_3 \rangle$	$-4,3 \pm 2,1$ *36	[840]	$19,15 \pm 0,9$	[840]	—	—	—	—
$\langle \text{NiWO}_4 \rangle$	$-10,8 \pm 1,5$ *37	[840]	$28,2 \pm 1,5$	[840]	—	—	—	—
$\langle \text{NiCr}_2\text{O}_4 \rangle$	$-3,25 \pm 0,9$ *38	[857]	$29,7 \pm 2,0$	—	—	—	—	—
$\langle \text{NiGa}_2\text{O}_4 \rangle$	$-1,06 \pm 0,3$ *1	—	$31,1 \pm 0,5$	—	—	—	—	—
$\langle \text{Np} \rangle$	0	—	—	—	280, 577	637	—	—
$\langle \text{NpF}_3 \rangle$	$-360,0 \pm 8,0$	[198]	$28,3 \pm 2,8$	—	—	—	—	—
$\langle \text{NpF}_6 \rangle$	$-410,0 \pm 25,0$	—	$88,7 \pm 0,5$	—	—	—	—	—
$\langle \text{NpCl}_3 \rangle$	$-216,0 \pm 5,0$	[267]	$38,3 \pm 5,0$	—	—	—	—	$\text{UCl}_3$
$\langle \text{NpCl}_4 \rangle$	$-238,0 \pm 5,0$	[267]	$47,7 \pm 0,7$	—	—	—	—	$\text{ThCl}_4$
$\langle \text{NpOCl}_2 \rangle$	$-245,8 \pm 1,2$	—	$33,5 \pm 0,9$	—	—	—	—	—
$\langle \text{NpO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \rangle$	$-332,4$	—	$32,8 \pm 1,6$	—	—	—	—	—
$\langle \text{NpO}_2 \rangle$	$-246,0 \pm 10,0$	[22]	$19,2 \pm 0,1$	[268]	—	—	—	—
$\langle \text{O}_2 \rangle$	0	—	$49,0 \pm 0,01$	[125]	-250	-219	-183	—
$\langle \text{O} \rangle$	$59,55 \pm 0,2$	—	$38,48 \pm 0,01$	[125]	—	—	—	—
$\langle \text{Os} \rangle$	0	—	$7,8 \pm 0,5$	[125]	—	3030	5030	Mg
$\langle \text{Os} \rangle$	$188,4 \pm 2,3$	[99]	46,0	[99]	—	—	—	—
$\langle \text{OsO}_2 \rangle$	$-70,4 \pm 2,3$	—	$12,4 \pm 2,6$	—	—	—	—	—
$\langle \text{OsO}_4 \rangle$ *39	$-94,1 \pm 2,0$	[907]	$32,7 \pm 2,0$	[907]	—	—	—	Моноклин.
$\langle \text{OsO}_4 \rangle$	$-80,35 \pm 2,1$	[907]	$70,18 \pm 0,08$	[907]	—	41	131	—
$\langle \text{OsS}_2 \rangle$	$-24,0 \pm 2,5$	[307]	$20,1 \pm 2,5$	[307]	—	—	—	Пирита
$\langle \text{OsP}_2 \rangle$	$-31,5 \pm 4,5$	—	$19,6 \pm 3,1$	—	—	—	—	—
$\langle \text{P} \rangle$ *55	0	—	$9,82 \pm 0,02$	[907]	—	44	—	Кубич.
$\langle \text{P} \rangle$ *21	$-4,15 \pm 0,15$	[907]	$5,45 \pm 0,15$	[907]	—	593	—	—
$\langle \text{P} \rangle$	+75,64	[907]	$38,98 \pm 0,03$	[907]	—	—	—	—
$\langle \text{P}_2 \rangle$	+34,38	[907]	$52,1 \pm 0,05$	[907]	—	—	—	—
$\langle \text{P}_4 \rangle$	$+14,1 \pm 0,2$	[907]	$66,9 \pm 0,1$	[907]	—	—	—	—
$\langle \text{PH}_3 \rangle$	$+1,3 \pm 0,8$	[907]	$50,24 \pm 0,1$	[907]	—	-134	-88	—
$\langle \text{PF}_3 \rangle$	$-220,0 \pm 8,0$	[907]	$65,2 \pm 0,5$	[907]	—	-151	-101	—
$\langle \text{PF}_5 \rangle$	$-381,1 \pm 0,4$	[693, 717]	$70,0 \pm 0,3$	[907]	—	-94	-85	—
$\langle \text{PCl}_3 \rangle$	$-76,7 \pm 1,0$	—	$52,22 \pm 0,2$	—	—	-91	75	—

1	2	3	4	5	6	7	8	9
(PCl <sub>3</sub> )	-69,0±1,0	[817]	74,48±0,1	[907]	—	—	—	—
(PCl <sub>5</sub> )	-87,7±2,5	[907]	87,1±0,4	[907]	—	160	159	—
(PBr <sub>3</sub> )	-31,6±2,0	[907]	83,2±0,1	[907]	—	25	174	—
(PI <sub>3</sub> )	-4,3±5,0	—	89,5±0,2	[907]	—	61	—	—
{POCl <sub>3</sub> }	-142,8±0,5	[907]	53,17±0,2	[907]	—	1	107	—
(POCl <sub>3</sub> )	-133,6±0,5	[907]	77,4±0,2	[907]	—	—	—	—
(P <sub>4</sub> O <sub>6</sub> )	-380,86	[907]	82,9±0,2	[907]	—	24	175	—
(P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )	-356,6±2,5	[299]	27,35±0,1	[426]	—	580	605	Орторомб.
(H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> )	-305,7±2,5	[299]	26,4±0,1	[772]	—	42	—	—
(P <sub>4</sub> S <sub>3</sub> )	-53,5±5,0	[854]	48,6±0,1	[907]	40	173	—	—
(PS)	+53,0±25,0	[854]	56,26±0,3	[854]	—	—	—	—
(P <sub>4</sub> S <sub>5</sub> )	-72,8±3,0	[854]	60,4±4,0	[854]	—	—	—	—
(P <sub>2</sub> S <sub>5</sub> )	-44,5	[854]	45,62±0,1	[854]	—	287	—	—
(Pb)	0	—	15,55±0,1	[99]	—	327	1750	Ag
(Pb)	+46,62±0,3	[99]	41,89	[99]	—	—	—	—
(PbF <sub>2</sub> )	-161,8±1,0	[817]	27,0±3,0	[817]	310	830	1293	CaF <sub>2</sub>
(PbCl <sub>2</sub> )	-85,9±0,2	[817]	32,5±0,5	[817]	—	501	—	См. Приложение 2
(PbCl <sub>2</sub> )	-41,6±1,0	[817]	75,8±0,6	[817]	—	—	—	—
(PbBr <sub>2</sub> )	-66,3±0,6	[817]	38,5±0,5	[817]	—	371	912	PbCl <sub>2</sub>
(PbI <sub>2</sub> )	-41,92±0,2	[817]	41,8±0,1	[817]	—	410	832	CdI <sub>2</sub>
(PbO) *21	-52,44±0,2	[817]	15,85±0,2	[817]	489	886	—	Тетрагон.
(PbO)	-48,335	[817]	17,537	[817]	—	—	—	—
(Pb <sub>3</sub> O <sub>4</sub> )	-171,77±1,5	[817]	50,66±1,6	[817]	—	Разл.	596	Тетрагон.
(PbO <sub>2</sub> )	-65,6±0,7	[817]	17,16±0,1	[817]	—	—	—	Рутила
(PbS)	-23,5±0,6	[854]	21,83±0,4	[854]	—	1113	—	NaCl
(PbS)	+31,5±1,5	[817]	60,07±0,02	[817]	—	—	—	—
(PbSO <sub>4</sub> )	-219,9±0,4	[918]	35,5±0,2	[485]	866	1170	—	BaSO <sub>4</sub>
(PbSe)	-23,8±0,8	[481]	24,5±0,5	[854]	—	1076	—	NaCl
(PbSe)	+30,7±2,0	[854]	63,0±1,0	[854]	—	—	—	—

1	2	3	4	5	6	7	8	9
$\langle \text{PbSeO}_3 \rangle$	-127,3	[907]	30,7	—	—	680	—	—
$\langle \text{PbTe} \rangle$	-16,5±0,2	[782]	26,3±0,5	[264]	—	920	—	NaCl
$\langle \text{PbCO}_3 \rangle$	-167,2±1,3	[907]	31,3±0,8	[125]	—	—	—	BaCO <sub>3</sub>
$\langle \text{PbO} \cdot \text{PbCO}_3 \rangle$	-195,2	[860]	48,8	[860]	—	—	—	—
$\langle \text{Pb}_2\text{SiO}_4 \rangle$	-4,0±2,0 *1	[840]	44,6±0,5	[542]	—	743	—	—
$\langle \text{PbSiO}_3 \rangle$	-4,2±0,5 *1	[840]	26,2±0,3	[542]	—	764	—	Моноклин.
$\langle \text{PbTiO}_3 \rangle$	-286,5±3,3	[852]	26,75±2,2	[852]	490	1170	—	CaTiO <sub>3</sub> (деф.)
$\langle \text{Pb}_2\text{V}_2\text{O}_7 \rangle$	-35,1±1,5 *1	[840]	—	—	—	722	—	—
$\langle \text{Pb}_3\text{V}_2\text{O}_8 \rangle$	-40,8±2,0 *1	[840]	—	—	—	960	—	—
$\langle \text{PbMoO}_4 \rangle$	-10,0±3,5 *1	[840]	39,7±0,5	[840]	—	940	—	—
$\langle \text{PbWO}_4 \rangle$	-14,0±2,0 *1	[840]	40,0±0,5	[840]	—	1125	—	—
$\langle \text{Pd} \rangle$	0	—	9,05±0,05	[37, 125]	37, 125	1552	2940	Ag
243 $\langle \text{Pd} \rangle$	+90,1±0,7	[511, 473, 423]	39,92	[627]	627	—	—	—
$\langle \text{PdF}_2 \rangle$	(-112,0)	[27]	—	—	—	—	—	—
$\langle \text{PdCl}_2 \rangle$	-41,39	[435]	24,8	[435]	—	678	—	Орторомб.
$\langle \text{PdCl}_2 \rangle$	+29,05	[435]	74,95	[435]	—	—	—	—
$\langle \text{PdI}_2 \rangle$	-15,2±4,0	[918]	36,0±2,0	[918]	—	Разл.	—	—
$\langle \text{PdO} \rangle$	-26,9	—	9,4	—	—	—	—	См. Приложение 2
$\langle \text{Pd}_4\text{S} \rangle$	-16,5±0,5	[854]	43,18±0,1	[854]	—	—	—	—
$\langle \text{PdS} \rangle$	-16,9±1,5	[854]	13,5±1,5	[854]	—	—	—	—
$\langle \text{PdS}_2 \rangle$	-18,7±3,0	[854]	21,0±3,0	[854]	—	972	—	—
$\langle \text{PdTe} \rangle$	-9,0±4,0	[854]	21,42±0,1	[854]	—	—	—	—
$\langle \text{Pr} \rangle$	0	—	17,7±0,3	[99]	795	931	3510	M <sub>2</sub>
$\langle \text{Pr} \rangle$	85,0±2,0	[99]	45,34	—	—	—	—	—
$\langle \text{PrH}_2 \rangle$	-47,4	[918]	13,57±0,1	—	—	—	—	—
$\langle \text{PrCl}_3 \rangle$	-252,6±1,3	[918]	(34,5)	—	—	786	—	UCl <sub>3</sub>
$\langle \text{PrI}_3 \rangle$	-156,4±4,0	[918]	(51,3)	—	—	738	—	—
$\langle \text{Pr}_2\text{O}_3 \rangle$	-436,3±0,6	[240]	37,9±0,3	—	—	—	—	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>

1	2	3	4	5	6	7	8	9
(PrO <sub>2</sub> )	-232,9±1,5	—	19,1±1,1	—	—	—	—	CaF <sub>2</sub>
(PrS)	-108,0±6,0	[854]	18,6±1,2	[854]	—	2230	—	—
(Pr <sub>3</sub> S <sub>4</sub> )	-371,5±30,0	[854]	61,2±3,0	[854]	—	—	—	—
(PrAl <sub>2</sub> )	-40,0±9,0	—	27,42±0,06	[854]	—	—	—	—
(Pt)	0	—	9,95±0,05	[99]	—	1769	(4100)	Ag
(Pt)	+135,0±0,4	[99]	45,96	[99]	—	—	—	—
(PtCl <sub>2</sub> )	-26,5±3,0	[918]	(31,0)	—	—	—	—	—
(PtCl <sub>3</sub> )	-41,6±3,0	[918]	(35,5)	—	—	—	—	—
(PtCl <sub>4</sub> )	-56,6±4,0	[918]	49,0±5,0	—	—	—	—	—
(PtBr <sub>2</sub> )	-19,2±3,0	[222, 27]	(37,0)	—	—	—	—	—
(PtBr <sub>3</sub> )	-30,5±4,0	[222, 27]	(43,0)	—	—	—	—	—
(PtBr <sub>4</sub> )	-33,6±4,0	[222, 27]	(60,0)	—	—	—	—	—
(PtI <sub>4</sub> )	-17,4±4,0	[918]	67,2±6,0	—	—	—	—	—
(PtO <sub>2</sub> )	+40,3±2,5	[423]	61,15±2,5	[423]	—	—	—	—
(PtS) *40	-19,86±0,6	[907]	13,16±0,05	[907]	—	—	—	PdO
(PtS <sub>2</sub> )	-26,7±0,7	[907]	17,85±0,1	[907]	—	—	—	CdI <sub>2</sub>
(Pt <sub>5</sub> Se <sub>4</sub> )	-63,4±6,0	[881]	78,2±5,2	[881]	—	—	—	—
(Pu)	0	—	13,2±0,5	[595]	122, 205, 318, 452	640	3420	Орторомб.
(PuH <sub>2</sub> )	-33,3±1,8	[865]	14,3±1,2	[865]	—	—	—	—
(PuH <sub>3</sub> )	-33,0±4,0	[865]	15,5±1,2	[865]	—	—	—	—
(PuF <sub>3</sub> )	-371,0±4,0	[865]	27,0±3,0	[865]	—	1426	—	CeF <sub>3</sub>
(PuF <sub>4</sub> )	-414,4±5,0	[865]	38,7±0,5	[595]	—	1037	—	—
(PuF <sub>6</sub> )	-424,6±7,0	[865]	53,2±0,7	[865]	—	52	—	—
(PuF <sub>6</sub> )	-413,0±7,0	[865]	88,3±0,2	[865]	—	—	—	—
(PuCl <sub>3</sub> )	-226,8±0,8	[595]	39,2±3,0	[595]	—	767	1790	UCl <sub>3</sub>
(PuOCl)	-219,7±1,0	[595]	25,2±3,0	[595]	—	—	—	Орторомб.
(PuBr <sub>3</sub> )	-198,8±0,6	[865]	45,7±3,0	[595]	—	681	1475	—
(PuOBr)	-212,4±5,0	[865]	28,5±2,0	[865]	—	—	—	—
(PuI <sub>3</sub> )	(-143,0)	[865, 595]	53,5±5,0	[865, 595]	—	780	—	—
(PuOI)	-197,8±5,0	[865]	30,2±3,0	[865]	—	—	—	—

$\langle \text{PuO}_2 \rangle$	$-252,4 \pm 0,4$	[818]	$16,35 \pm 0,5$	[818]	—	2390	—	—
$\langle \text{PuS} \rangle$	$-104,3 \pm 5,0$	[865]	$18,7 \pm 1,5$	[865]	—	2350	—	—
$\langle \text{Pu}_2\text{S}_3 \rangle$	$-235,0 \pm 4,5$	[865]	$46,0 \pm 4,0$	[865]	—	1730	—	—
$\langle \text{Pu}(\text{SO}_4)_2 \rangle$	$-526,0 \pm 5,0$	[865]	$39,0 \pm 2,5$	[865]	—	—	—	—
$\langle \text{PuN} \rangle$	$-71,5 \pm 1,6$	—	$17,3 \pm 0,6$	—	—	2570	—	—
$\langle \text{PuC}_{0,88} \rangle$	$-11,1 \pm 0,8$	[766]	$17,3 \pm 0,6$	[766]	—	—	—	—
$\langle \text{PuC}_{1,6} \rangle$	$-13,2 \pm 1,0$	[766]	$20,7 \pm 1,0$	[766]	—	—	—	—
$\langle \text{PuC}_2 \rangle$	$-8,25 \pm 2,5$	—	$24,1 \pm 1,0$	[766]	—	—	—	—
$\langle \text{Rb} \rangle$	0	—	$18,35 \pm 0,1$	[99]	—	38	688	Na
$\langle \text{RbF} \rangle$	$-132,2 \pm 1,8$	[772]	$17,6 \pm 1,7$	—	—	775	1390	NaCl
$\langle \text{RbCl} \rangle$	$-102,9 \pm 2,0$	[772]	$21,9 \pm 0,8$	[906, 155]	—	715	1381	NaCl
$\langle \text{RbBr} \rangle$	$-93,0 \pm 2,0$	[772]	$26,0 \pm 0,2$	[36]	—	680	1352	NaCl
$\langle \text{RbI} \rangle$	$-78,5 \pm 2,0$	[772]	$28,2 \pm 0,2$	[36]	—	640	1304	NaCl
$\langle \text{Rb}_2\text{O} \rangle$	$-78,9 \pm 3,0$	[772]	—	—	—	>570	—	$\text{CaF}_2$
$\langle \text{Rb}_2\text{O}_3 \rangle$	$-126,0 \pm 10,0$	[22]	—	—	—	489	—	Кубич. *41
$\langle \text{RbO}_2 \rangle$	$-68,0 \pm 6,0$	[22]	—	—	—	412	—	$\text{CaC}_2$
$\langle \text{RbOH} \rangle$	$-98,9 \pm 4,0$	[772]	—	—	245	300	—	—
$\langle \text{Rb}_2\text{S} \rangle$	$-83,2 \pm 6,0$	[772]	$31,8 \pm 3,0$	[854]	—	—	—	$\text{CaF}_2$
$\langle \text{Rb}_2\text{SO}_4 \rangle$	$-340,5 \pm 2,5$	[772]	—	—	649	1050	—	$\text{K}_2\text{SO}_4$
$\langle \text{Rb}_2\text{CO}_3 \rangle$	$-269,6 \pm 4,0$	[772]	41,8	[861]	—	840	—	—
$\langle \text{Re} \rangle$	0	—	$8,73 \pm 0,1$	[99]	—	3180	5600	Mg
$\langle \text{Re} \rangle$	$+185,0 \pm 3,0$	[99]	45,13	[627]	—	—	—	—
$\langle \text{ReF}_6 \rangle$	$-278,0 \pm 12,0$	[399]	—	—	—	19	34	—
$\langle \text{ReCl}_3 \rangle$	$-63,0 \pm 2,5$	[547]	$29,6 \pm 0,1$	[666]	—	—	—	—
$\langle \text{ReBr}_3 \rangle$	$-39,3 \pm 2,5$	[547]	$35,0 \pm 2,5$	[666]	—	—	—	—
$\langle \text{ReO}_2 \rangle$	$-103,4 \pm 1,2$	[787]	$15,0 \pm 1,1$	—	—	—	—	$\text{MoO}_3$
$\langle \text{ReO}_3 \rangle$	$-146,0 \pm 4,0$	[284]	$19,3 \pm 2,0$	[787]	—	—	—	Кубич.
$\langle \text{Re}_2\text{O}_7 \rangle$	$-298,4 \pm 2,5$	[787]	$49,55 \pm 0,1$	[284]	—	297	361	—
$\langle \text{ReS}_2 \rangle$	$-42,7 \pm 2,5$	[163]	$14,5 \pm 2,0$	[854]	—	—	—	—
$\langle \text{ReS}_3 \rangle$	$-49,8 \pm 3,3$	—	$18,0 \pm 3,0$	[854]	—	—	—	—

1	2	3	4	5	6	7	8	9
$\langle \text{Re}_2\text{S}_7 \rangle$	$-107,9 \pm 4,0$	[163]	$40,0 \pm 5,0$	[854]	—	—	—	—
$\langle \text{Re}_2\text{Te}_5 \rangle$	$-29,3 \pm 6,0$	[869]	$60,2 \pm 8,0$	[869]	—	935	—	—
$\langle \text{Re}_3\text{As}_7 \rangle$	$-22,8 \pm 4,0$	—	$80,5 \pm 6,0$	—	—	—	—	—
$\langle \text{Re}_5\text{Si}_3 \rangle$	$-37,6 \pm 15,0$	[840]	$61,15 \pm 4,0$	[840]	—	—	—	—
$\langle \text{ReSi} \rangle$	$-12,6 \pm 5,0$	[840]	$13,23 \pm 1,0$	[840]	—	—	—	—
$\langle \text{ReSi}_2 \rangle$	$-21,6 \pm 7,5$	[840]	$17,7 \pm 1,6$	[840]	—	—	—	—
$\langle \text{Rh} \rangle$	0	—	$7,53 \pm 0,05$	[99]	—	1960	3700	Mg
(Rh)	$+132,2 \pm 1,5$	[99]	44,39	[99]	—	—	—	—
$\langle \text{RhCl}_3 \rangle$	$-65,8 \pm 6,0$	[435]	$30,3 \pm 3,5$	[435]	—	—	—	—
$\langle \text{RhBr}_3 \rangle$	$-50,0 \pm 4,0$	[27]	$45,0 \pm 7,0$	[27]	—	—	—	—
$\langle \text{Rh}_2\text{O}_3 \rangle$	$-91,5 \pm 4,0$	[828]	$22,0 \pm 3,5$	—	—	—	—	$\text{Cr}_2\text{O}_3$
$\langle \text{RhO}_2 \rangle$	$-46,8 \pm 2,0$	[831]	$63,0 \pm 2,5$	[831]	—	—	—	—
$\langle \text{Ru} \rangle$	0	—	$6,82 \pm 0,1$	—	—	2250	4150	Mg
(Ru)	$+155,7 \pm 2,0$	[99]	44,55	[627]	—	—	—	—
$\langle \text{RuF}_5 \rangle$	$-213,4 \pm 2,5$	[723]	$38,5 \pm 3,5$	—	—	101	272	—
$\langle \text{RuCl}_3 \rangle$	$-60,5 \pm 3,0$	[434]	—	[434]	—	—	—	—
$\langle \text{RuCl}_3 \rangle$	$+13,4 \pm 4,0$	[434]	$95,0 \pm 5,0$	[434]	—	—	—	—
$\langle \text{RuCl}_3 \rangle$	$-22,3 \pm 4,0$	[434]	$89,5 \pm 5,0$	[434]	—	—	—	—
$\langle \text{RuCl}_4 \rangle$	$-72,8 \pm 0,8$	[770]	$14,5 \pm 1,1$	[770]	—	—	—	Рутила
$\langle \text{RuO}_2 \rangle$	$-18,7 \pm 2,8$	[907]	$66,0 \pm 3,0$	[907]	—	—	—	—
$\langle \text{RuO}_3 \rangle$	$-44,0 \pm 1,8$	[907]	$69,47 \pm 0,1$	[907]	—	—	—	—
$\langle \text{RuO}_4 \rangle$	$-49,2 \pm 5,0$	[854]	(13,0)	[854]	—	—	—	Пирита
$\langle \text{RuS}_2 \rangle$	0	—	$7,62 \pm 0,05$	[125]	95,5	—	445	См. Приложение 2
$\langle \text{S} \rangle^{*42}$								То же
$\langle \text{S} \rangle^{*43}$	$+0,08 \pm 0,01$	[854]	$7,88 \pm 0,1$	[854]	—	115	445	—
(S)	$+66,2 \pm 0,1$	—	40,09	—	—	—	—	—
(S <sub>2</sub> )	$+30,75 \pm 0,1$	[854]	54,50	[854]	—	—	—	—
(S <sub>4</sub> )	$45,0 \pm 7,0$	[854]	$71,0 \pm 1,0$	—	—	—	—	—
(S <sub>6</sub> )	$24,6 \pm 1,5$	[854]	$84,58 \pm 0,5$	[854]	—	—	—	—
(S <sub>8</sub> )	$23,8 \pm 3,0$	[854]	101,13	[854]	—	—	—	—



(SF <sub>4</sub> )	-291,8±0,5	[718, 504]	69,9±1,0	[577]	-179	Субл.	-64	—
{SbCl <sub>4</sub> }	-13,6±3,0	[198]	—	—	—	-30	—	—
{S <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> }	-13,9±1,0	[854]	53,0±3,0	[854]	—	-80	138	—
(S <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )	-4,1±2,0	[854]	77,95±0,8	[854]	—	—	—	—
(SbCl <sub>2</sub> )	-5,4±0,5	[854]	67,2	[854]	—	—	—	—
(SOCl <sub>2</sub> )	-50,75±0,75	[907]	73,6±0,1	[907]	—	—	—	—
(SO <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )	-86,2±0,95	[907]	74,4±0,2	[907]	—	—	70	—
(SO)	1,2±0,3	[918]	53,02±0,1	[907]	—	—	—	—
(SO <sub>2</sub> )	-70,94±0,05	—	59,30	—	—	—	44,5	—
{SO <sub>3</sub> }	-104,8±0,2	[854]	29,3±2,0	[854]	—	—	—	—
(SO <sub>3</sub> )	-94,58±0,2	[854]	61,35±0,05	[854]	—	—	—	—
(Sb)	0	—	10,88±0,05	[99]	—	631	1587	As
(Sb)	63,23±0,8	[99]	43,06	[99]	—	—	—	—
(Sb <sub>2</sub> )	55,26±0,6	[99]	60,9	[99]	—	—	—	—
(Sb <sub>4</sub> )	49,36±0,3	[99]	83,65	[99]	—	—	—	—
(SbH <sub>3</sub> )	-34,6±2,5	[509]	55,65±2,0	[509]	—	—	—	—
(SbF <sub>3</sub> )	-218,8±4,0	[918]	30,4	[918]	—	291	319	—
(SbCl <sub>3</sub> )	-91,35±0,4	[918]	43,6±0,9	—	—	73	—	—
(SbCl <sub>3</sub> )	-74,95±1,0	—	80,6±1,0	[870]	—	—	—	—
(SbCl <sub>5</sub> )	-94,25±1,5	[918]	96,04±0,1	[918]	—	2	—	—
(SbOCl)	-91,0±4,0	[907]	25,7±2,2	—	—	Разл.	—	—
(SbBr <sub>3</sub> )	-62,0±3,5	[907]	50,2±1,0	[907]	—	97	289	—
(SbI <sub>3</sub> )	-24,0±7,0	[907]	51,5±0,4	[671]	—	170	402	AsI <sub>3</sub>
(Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	-169,35±0,8	[907]	33,7±1,0	[907]	572	656	1456	Орторомб.
(SbO <sub>2</sub> )	-108,45±0,6	[907]	15,2±1,0	[907]	—	—	—	Кубич.
(Sb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )	-240,8	[907]	29,9±1,8	[907]	—	—	—	»
(Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub> ) <sup>***</sup>	-49,0	[854]	43,5±0,8	[854]	—	550	—	Bi <sub>2</sub> S <sub>3</sub>
(Sb <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> )	-574,2±5,0	[918]	69,6±5,0	—	—	—	—	—
(Sb <sub>2</sub> Se <sub>3</sub> )	-30,5±1,0	[523]	50,5±0,5	[854]	—	615	—	—
(Sb <sub>2</sub> Te <sub>3</sub> )	-13,5±0,4	[523]	58,8±0,6	[854]	—	619	—	—

1	2	3	4	5	6	7	8	9
<Sc>	0	—	8,28±0,05	[99]	1335	1539	2930	Mg
(Sc)	90,3±1,5	[99]	41,75	[627]	—	—	—	—
<ScF <sub>2</sub> >	-396,0±8,0	[784]	21,5±2,0	—	—	—	—	—
<ScCl <sub>3</sub> >	-215,0±10,0	—	29,0	—	—	966	967	AsI <sub>3</sub>
<ScBr <sub>3</sub> >	-170,0±10,0	—	40,0	—	—	Субл.	929	—
<Sc <sub>2</sub> O <sub>3</sub> >	-455,6±1,5	[524]	18,4±0,1	[637]	—	<2400	—	См. Приложение 2
<Sc <sub>2</sub> S <sub>3</sub> >	-280,0	[854]	29,5±4,0	[854]	—	—	—	—
<ScN>	-75,0±4,0	[524]	7,1±1,0	—	—	—	—	—
<Se>	0	—	10,1±0,1	[854]	(106)	(2650) 220	685	NaCl См. Приложение 2
(Se)	56,25	[854]	24,21±0,05	[854]	—	—	—	—
(Se <sub>2</sub> )	33,3±0,5	[854]	58,2±0,9	[854]	—	—	—	—
{SeF <sub>4</sub> }	-204,8	[854]	44,3	[854]	—	—	—	—
(SeF <sub>4</sub> )	-194,0±9,0	[854]	70,85	[854]	—	10	108	—
(SeF <sub>6</sub> )	-266,95±0,2	[854]	74,92	[854]	—	—	—	—
{SeCl <sub>2</sub> }	-20,0±1,0	[854]	59,0±5,0	[854]	—	-35	Субл.	—
(Se <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )	-5,2±2,0	[854]	84,56	[854]	—	-85	—	—
(SeCl <sub>2</sub> )	-8,0±3,0	[854]	70,65	[854]	—	—	—	—
<SeCl <sub>4</sub> >	-45,1±1,5	[854]	46,5±4,0	[854]	—	—	—	—
(SeO)	14,9±5,0	[854]	55,9	[854]	—	305	—	—
<SeO <sub>2</sub> >	-53,8±0,5	[854]	15,94±0,4	[854]	—	—	—	—
(SeO <sub>2</sub> )	-25,8±4,0	[854]	63,31	[854]	—	340	330	—
(Si)	0	—	4,5±0,05	[125]	—	—	—	—
(Si)	108,9±1,2	[99]	40,12	[99]	—	1412	3280	Алмаза
(Si <sub>2</sub> )	142,0±1,8	[99]	54,92	[99]	—	—	—	—
(Si <sub>3</sub> )	147,0±2,5	[99]	60,63	[99]	—	—	—	—
(SiH <sub>4</sub> )	-7,3±0,8	[578]	48,7±0,1	[125]	—	—	—	—
(SiH <sub>6</sub> )	19,1±0,4	[907]	65,55±0,4	[907]	-210	-185	-112	—
(SiCl <sub>2</sub> )	-40,0±1,0	[817]	67,36±1,0	[817]	—	-131	-14,5	—

1	2	3	4	5	6	7	8	9
(SiCl <sub>4</sub> )	-158,4±0,4	[817]	79,07±0,1	[817]	—	-70	58	—
(SiBr <sub>2</sub> )	-10,2±2,0	[907]	72,5±0,5	[907]	—	—	—	—
{SiBr <sub>4</sub> }	-110,3±1,0	[907]	—	—	—	—	—	—
(SiBr <sub>4</sub> )	-100,3±1,2	[907]	90,2±0,3	[907]	—	5	153	—
(SiI <sub>2</sub> )	19,6±1,5	—	75,8±0,6	[907]	—	—	—	—
(SiI <sub>4</sub> )	-47,6±1,5	[890]	63,44±1,2	—	—	123	301	SnI <sub>4</sub>
(SiO)	-23,5±2,5	[215]	50,55±0,1	[125]	—	(1610)	—	—
(SiO <sub>2</sub> )	-217,6±0,8	[817]	9,91±0,05	[817]	574, 806	1722	—	—
(SiS)	+25,3±3,0	[817]	53,46±0,5	[817]	—	—	—	—
(SiS <sub>2</sub> )	-51,0±5,0	[817]	19,2±1,0	—	—	1090	—	Орторомб.
(SiSe)	+48,5±5,0	[854]	56,2±0,3	[854]	—	—	—	—
(SiSe <sub>2</sub> )	-35,0±9,0	[854]	22,5±3,0	[854]	—	—	—	—
(Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> )	-178,0±3,0	[817]	27,0±2,0	[817]	—	—	—	—
(SiP)	-14,8±3,5	—	7,8±2,3	—	—	—	—	—
(SiC)	-16,0±1,5	[840]	3,95±0,05	[125]	—	—	—	—
(Sm)	0	—	16,62±0,1	[534]	918	1072	1800	—
(Sm)	+49,6±1,5	[405]	43,72	[99]	—	—	—	—
(SmCl <sub>2</sub> )	-195,6±1,1	[383]	30,5±1,5	—	—	740	—	PbCl <sub>2</sub>
(SmClF)	-245,2	[918]	34,8	—	—	678	—	—
(SmO <sub>3</sub> )	-274,6±2,5	[920]	22,5±4,0	[920]	524, 922	—	—	—
(Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	-437,9±2,0	—	36,1±0,1	[536]	922	2350	—	Моноклин.
(SmC <sub>2</sub> )	-23,4±2,0	—	18,6±2,0	—	—	—	—	—
(Sn) <sup>*55</sup>	0	—	12,24±0,1	[99]	—	232	2605	См. Приложение 2
(Sn) <sup>*56</sup>	+0,47±0,03	[99]	10,55±0,1	[99]	—	—	—	Алмаза
(Sn)	+72,0±0,5	[99]	40,24	[99]	—	—	—	—
(SnH <sub>4</sub> )	+38,9±0,8	[907]	54,65±0,1	[907]	—	—	—	—
(SnCl <sub>2</sub> )	-79,1	[907]	31,5±1,5	—	—	247	670	Орторомб.
{SnCl <sub>4</sub> }	-126,4±3,5	[907]	61,9±1,0	[907]	—	-33	112	—
(SnCl <sub>4</sub> )	-116,9	[907]	87,2±0,3	[907]	—	—	—	—

1	2	3	4	5	6	7	8	9
$\langle \text{SnBr}_2 \rangle$	$-62,15 \pm 1,6$	[907]	$35,8 \pm 2,8$	—	—	232	641	—
$\langle \text{SnBr}_4 \rangle$	$-83,2$	[907]	$98,6 \pm 0,5$	[907]	—	30	208	—
$\langle \text{SnI}_2 \rangle$	$-34,7 \pm 4,5$	[907]	(40,1)	—	—	320	718	—
$\langle \text{SnI}_4 \rangle$	—	—	$106,7 \pm 0,4$	[907]	—	145	349	См. Приложение 2
$\langle \text{SnO} \rangle$	$68,4 \pm 0,3$	[98]	$13,5 \pm 0,5$	[125]	—	—	—	То же
$\langle \text{SnO} \rangle$	$+5,0 \pm 2,3$	[907]	$55,45 \pm 0,05$	[907]	—	—	—	—
$\langle \text{SnO}_2 \rangle$	$-138,8 \pm 0,5$	[907]	$12,5 \pm 0,3$	[907]	425	(2000)	(2500)	—
$\langle \text{SnS} \rangle$	$-25,9 \pm 0,8$	[724, 321]	$18,4 \pm 0,2$	[133]	602	880	1276	Рутила
$\langle \text{Sn}_3\text{S}_4 \rangle$	$-88,5 \pm 4,0$	[854]	$58,2 \pm 4,0$	[854]	—	710	—	$\text{NaCl}_{\text{деф}}$
$\langle \text{Sn}_3\text{S}_5 \rangle$	$-63,0 \pm 5,0$	[854]	$39,3 \pm 3,6$	[854]	—	—	—	—
$\langle \text{SnS}_2 \rangle$	$-36,7 \pm 5,0$	[854]	$20,9 \pm 0,2$	[133]	—	765	—	—
$\langle \text{SnSO}_4 \rangle$	$-242,5 \pm 7,5$	—	$33,12 \pm 0,2$	[905]	—	—	—	$\text{CaI}_2$
$\langle \text{Sn}(\text{SO}_4)_2 \rangle$	$-389,4 \pm 7,5$	[918]	35,8	—	—	—	—	—
$\langle \text{SnSe} \rangle$	$-21,2 \pm 1,5$	[854]	$20,6 \pm 1,5$	—	—	880	—	—
$\langle \text{SnSe}_2 \rangle$	$-29,8 \pm 1,0$	—	$28,2 \pm 2,0$	—	—	675	—	—
$\langle \text{SnTe} \rangle$	$-14,5 \pm 0,35$	[762]	$23,6 \pm 0,6$	—	—	806	—	—
$\langle \text{Sr} \rangle$	0	—	$12,5 \pm 0,6$	[125]	555	768	1381	$\text{NaCl}$
$\langle \text{Sr} \rangle$	$+39,2 \pm 0,4$	[817]	39,23	[817]	—	—	—	$\text{Ag}$
$\langle \text{SrH}_2 \rangle$	$-43,0 \pm 1,4$	[57]	$11,9 \pm 1,6$	[702]	—	—	—	—
$\langle \text{SrF}_2 \rangle$	$-290,9 \pm 0,7$	[817]	$19,63 \pm 0,1$	[817]	(1148, 1211)	1477	2486	$\text{CaF}_2$
$\langle \text{SrCl}_2 \rangle$	$-198,1 \pm 0,6$	[817]	$27,45 \pm 0,1$	[817]	729	875	2058	$\text{CaF}_2$
$\langle \text{SrBr}_2 \rangle$	$-171,6 \pm 0,6$	[817]	$34,3 \pm 1,0$	[817]	645	657	2146	—
$\langle \text{SrI}_2 \rangle$	$-134,2 \pm 0,5$	[817]	$38,03 \pm 0,2$	[817]	—	538	1908	—
$\langle \text{SrO} \rangle$	$-141,5 \pm 0,9$	[817]	$13,27 \pm 0,1$	[817]	—	2460	—	$\text{NaCl}$
$\langle \text{SrO}_2 \rangle$	$-151,4 \pm 3,6$	[918]	$14,1 \pm 2,6$	—	—	—	—	$\text{CaC}_2$
$\langle \text{SrS} \rangle$	$-108,1 \pm 8,0$	[198]	$16,5 \pm 1,0$	—	—	—	—	$\text{NaCl}$
$\langle \text{SrSO}_4 \rangle$	$-345,3 \pm 5,0$	[198]	$28,2 \pm 2,0$	[125]	—	2000	—	$\text{BaSO}_4$
$\langle \text{SrSe} \rangle$	$-95,0 \pm 9,0$	[854]	$19,3 \pm 1,5$	[854]	—	—	—	$\text{NaCl}$

1	2	3	4	5	6	7	8	9
---	---	---	---	---	---	---	---	---

$\langle \text{SrTe} \rangle$	$-62,0 \pm 8,0$	—	—	—	—	—	—	NaCl
$\langle \text{Sr}_3\text{N}_2 \rangle$	$-93,4 \pm 5,0$	[198]	$29,5 \pm 2,5$	—	—	1030	—	$\text{Ba}_3\text{N}_2$
$\langle \text{SrC}_2 \rangle$	$-20,2 \pm 4,0$	[683]	$17,0 \pm 2,0$	[683]	—	—	—	—
$\langle \text{SrCO}_3 \rangle$	$-291,55 \pm 2,0$	[918]	$23,2 \pm 0,4$	[125]	924	—	—	—
$\langle \text{SrSiO}_3 \rangle$	$-31,2 \pm 0,5$ *1	[342]	$23,0 \pm 1,8$	[840]	—	1580	—	$\text{BaCO}_3$
$\langle \text{Sr}_2\text{SiO}_4 \rangle$	$-50,0 \pm 0,8$ *1	[342]	$35,8 \pm 2,0$	[840]	—	—	—	—
$\langle \text{SrTiO}_3 \rangle$	$-32,0 \pm 1,7$ *1	[840]	$25,9 \pm 0,3$	[840]	—	1910	—	—
$\langle \text{Sr}_2\text{TiO}_4 \rangle$	$-38,0 \pm 2,0$ *1	[840]	$38,0 \pm 0,3$	[247]	—	1855	—	—
$\langle \text{SrHfO}_3 \rangle$	$-18,7$ *1	[844]	$27,0 \pm 2,7$	—	—	—	—	—
$\langle \text{SrAl}_2\text{O}_4 \rangle$	$-559,0 \pm 4,0$ *1	—	$26,0 \pm 6,0$	—	659	—	—	—
$\langle \text{SrWO}_4 \rangle$	$-44,5 \pm 4,5$ *1	[840]	$32,0 \pm 1,2$	[840]	—	1535	—	—
$\langle \text{SrMoO}_4 \rangle$	$-50,7 \pm 2,1$ *1	[840]	$30,8 \pm 1,2$	[840]	—	—	—	—
$\langle \text{Ta} \rangle$	0	—	$9,92 \pm 0,04$	[99]	—	3015	5450	Na
$\langle \text{Ta} \rangle$	$+186,8 \pm 0,8$	[99]	44,24	[99]	—	—	—	—
$\langle \text{TaF}_5 \rangle$	$-454,9 \pm 1,8$	[755]	$41,0 \pm 3,2$	—	—	97	—	—
$\langle \text{TaF}_5 \rangle$	$-435,5 \pm 4,0$	[755]	$84,35 \pm 4,0$	[755]	—	—	—	—
$\langle \text{TaCl}_3 \rangle$	$-132,2 \pm 1,8$	[603]	$37,0 \pm 2,0$	[601]	—	—	—	—
$\langle \text{TaCl}_4 \rangle$	$-169,5 \pm 1,9$	[601]	$46,0 \pm 2,0$	[601]	—	—	—	—
$\langle \text{TaCl}_5 \rangle$	$-205,3 \pm 0,5$	[755]	$56,0 \pm 2,0$	[601]	—	217	234	—
$\langle \text{TaCl}_4 \rangle$	$-136,7 \pm 2,0$	[755]	$91,5 \pm 2,5$	[755]	—	—	—	—
$\langle \text{TaCl}_5 \rangle$	$-182,4 \pm 2,0$	[755]	$102,6 \pm 2,5$	[755]	—	—	—	—
$\langle \text{TaOCl}_3 \rangle$	$-187,5 \pm 3,3$	[606]	$87,0 \pm 3,0$	[606]	—	—	—	—
$\langle \text{TaBr}_5 \rangle$	$-143,0 \pm 1,5$	[79]	—	—	—	—	—	—
$\langle \text{TaI}_5 \rangle$	—	—	—	—	—	263	347	—
$\langle \text{Ta}_2\text{O}_5 \rangle$	$-489,0 \pm 1,0$	[817]	$34,2 \pm 0,3$	[125]	—	496	545	—
$\langle \text{Ta}_2\text{N} \rangle$	$-65,2 \pm 1,8$	[755]	$17,8 \pm 2,2$	—	—	1900	—	Орторомб.
$\langle \text{Ta}_2\text{N} \rangle$	$-60,3 \pm 3,0$	[755]	$10,2 \pm 0,4$	[755]	—	(2700)	—	$\text{Co}_2\text{N}$
$\langle \text{Ta}_2\text{C} \rangle$	$-48,5 \pm 3,4$	[755]	$20,0 \pm 1,2$	—	—	2950	—	Гексагон.
$\langle \text{TaC} \rangle$	$-34,2 \pm 0,8$	[755]	$10,13 \pm 0,2$	[125]	—	—	—	—
$\langle \text{Ta}_2\text{Si} \rangle$	$-30,0 \pm 6,0$	[840]	$25,2 \pm 2,8$	[840]	—	4000	—	NaCl
					—	—	—	—

1	2	3	4	5	6	7	8	9
$\langle Ta_5Si_3 \rangle$	$-80,0 \pm 8,0$	[840]	$67,1 \pm 6,5$	[840]	—	—	—	$Ta_5Si_3$
$\langle TaSi_2 \rangle$	$-28,5 \pm 3,0$	[840]	$18,0 \pm 1,6$	[840]	—	—	—	Гексагон.
$\langle TaCr_2 \rangle$	$-6,45 \pm 0,6$	[849]	$21,05 \pm 0,05$	[849]	1530	2020	—	—
$\langle TaFe_2 \rangle$	$-13,8 \pm 2,0$	[755]	$25,5 \pm 1,5$	[755]	—	—	—	—
$\langle TaB_2 \rangle$	$-50,0$	[892]	10,6	[892]	—	3100	—	—
$\langle Tb \rangle$	0	—	$17,52 \pm 0,2$	—	1290	1360	3220	—
$\langle TbCl_3 \rangle$	$-238,3 \pm 2,3$	[918]	$35,3 \pm 1,8$	—	510	582	—	—
$\langle Tb_2O_3 \rangle$	$-436,8 \pm 2,0$	[240]	—	—	—	—	—	$Sc_2O_3$
$\langle Tc \rangle$	0	—	$7,5 \pm 0,5$	—	—	2200	(4250)	—
$\langle TcO_2 \rangle$	$-103,5 \pm 3,0$	[284]	$14,0 \pm 1,2$	—	—	—	—	$MoO_2$
$\langle TcO_3 \rangle$	$-129,0 \pm 6,0$	[22]	$17,0 \pm 1,5$	—	—	—	—	—
$\langle Tc_2O_7 \rangle$	$-266,0 \pm 4,0$	[284]	$44,0 \pm 2,5$	—	—	119	312	—
$\langle Te \rangle$	0	—	$11,83 \pm 0,05$	[99]	—	450	988	Se
$\langle Te \rangle$	$+50,6 \pm 0,6$	[854]	43,64	[854]	—	—	—	—
$\langle Te_2 \rangle$	$+38,33 \pm 0,5$	[854]	61,87	[854]	—	—	—	—
$\langle TeF_6 \rangle$	$-327,2 \pm 0,8$	[718]	$80,25 \pm 0,2$	[718]	-74	-39	—	—
$\langle TeCl_4 \rangle$	$-77,4 \pm 2,0$	[854]	$48,0 \pm 5,0$	[854]	—	224	416	—
$\langle TeBr_4 \rangle$	$-46,6 \pm 2,2$	[907]	$58,2 \pm 5,0$	—	—	380	421	—
$\langle TeO_2 \rangle$	$-77,3 \pm 1,0$	[854]	$17,7 \pm 1,5$	[854]	—	733	—	Рутила
$\langle TeO_2 \rangle$	$-14,2 \pm 2,0$	[854]	$65,7 \pm 2,0$	[854]	—	—	—	—
$\langle Th \rangle$	0	—	$12,76 \pm 0,05$	[75]	1360	1750	4975	Ag
$\langle Th \rangle$	$+142,7 \pm 2,5$	[755]	45,42	[755]	—	—	—	—
$\langle ThH_2 \rangle$	$-34,3 \pm 1,0$	[755]	$14,2 \pm 1,2$	[755]	—	—	—	—
$\langle ThF_4 \rangle$	$-504,6 \pm 2,0$	[755]	$33,95 \pm 0,1$	[309]	—	1110	1782	Моноклин.
$\langle ThF_4 \rangle$	$-424,3 \pm 3,0$	[755]	$81,7 \pm 3,0$	[755]	—	—	—	—
$\langle ThCl_4 \rangle$	$-283,6 \pm 0,4$	[755]	$45,5 \pm 1,0$	[755]	407	770	942	Тетрагон., о. ц. к.
$\langle ThCl_4 \rangle$	$-233,0 \pm 3,0$	[755]	$93,4 \pm 2,0$	[755]	—	—	—	—
$\langle ThBr_4 \rangle$	$-230,8 \pm 1,2$	[755]	$54,5 \pm 1,5$	[755]	420	679	905	$ThCl_4$
$\langle ThI_4 \rangle$	(-159)	[755]	(63,5)	[755]	—	566	853	—

$\langle \text{ThOF}_2 \rangle$	$-401,0 \pm 4,0$	[755]	$24,2 \pm 2,5$	[755]	—	—	—	—
$\langle \text{ThOCl}_2 \rangle$	$-294,8 \pm 1,2$	[755]	$28,0 \pm 2,5$	[755]	—	—	—	—
$\langle \text{ThOBr}_2 \rangle$	$-270,0 \pm 4,0$	[755]	$31,3 \pm 2,5$	[755]	—	—	—	—
$\langle \text{ThOI}_2 \rangle$	$-237,2 \pm 1,0$	[755]	$34,6 \pm 3,0$	[755]	—	—	—	—
$\langle \text{ThO}_2 \rangle$	$-293,2 \pm 1,0$	[22]	$15,6 \pm 0,03$	[317]	—	3370	—	$\text{CaF}_2$
(ThO)	$-6,8 \pm 0,5$	[755]	$57,37 \pm 0,1$	[755]	—	—	—	—
$\langle \text{ThO}_2 \rangle$	$-120,5 \pm 5,0$	[755]	$61,6 \pm 3,0$	[755]	—	—	—	—
$\langle \text{Th}(\text{SO}_4)_2 \rangle$	$-607,4 \pm 4,0$	[569]	$39,5 \pm 5,0$	[755]	—	—	—	—
$\langle \text{ThS} \rangle$	$-95,5 \pm 1,5$	[755]	$16,68 \pm 0,05$	[755]	—	—	—	$\text{NaCl}$
$\langle \text{Th}_2\text{S}_3 \rangle$	$-258,9 \pm 3,0$	[755]	$42,0 \pm 3,0$	[755]	—	2000	—	Гексагон.
$\langle \text{ThS}_2 \rangle$	$-150,0 \pm 9,0$	[755]	$23,0 \pm 0,5$	[755]	—	1917	—	$\text{PbCl}_2$
$\langle \text{ThN} \rangle$	$-90,5 \pm 2,5$	[755]	$13,7 \pm 0,2$	[755]	—	2820	—	—
$\langle \text{Th}_3\text{N}_4 \rangle$	$-312,0 \pm 6,0$	[755]	$43,7 \pm 0,5$	[755]	—	Разл.	—	$\text{NaCl}$
$\langle \text{Th}_2\text{N}_2\text{O} \rangle$	$-308,0 \pm 5,0$	[755]	$29,7 \pm 1,5$	[755]	—	—	—	—
$\langle \text{ThP} \rangle$	$-86,3 \pm 9,0$	[820]	$16,8 \pm 1,5$	[755]	—	2950	—	—
$\langle \text{Th}_3\text{P}_4 \rangle$	$-285,5 \pm 26,0$	[820]	$59,0 \pm 7,0$	[755]	—	—	—	—
$\langle \text{ThC}_{0,97} \rangle$	$-30,0 \pm 2,0$	[755]	$14,1 \pm 0,2$	[755]	—	(2500)	—	—
$\langle \text{ThC}_{1,94} \rangle$	$-28,0 \pm 2,5$	[755]	$16,8 \pm 0,1$	[755]	1430, 1490	2610	—	—
$\langle \text{Th}_3\text{Si}_2 \rangle$	$-66,8 \pm 12,0$	[751]	$39,75 \pm 7,0$	[751]	—	1900	—	—
$\langle \text{ThSi} \rangle$	$-30,1 \pm 4,0$	[751]	$15,0 \pm 2,7$	[751]	—	(1780)	—	—
$\langle \text{Th}_3\text{Si}_5 \rangle$	$-114,1 \pm 20,0$	[751]	$55,4 \pm 5,0$	[751]	—	1745	—	—
$\langle \text{ThSi}_2 \rangle$	$-40,8 \pm 7,0$	[751]	$21,3 \pm 2,6$	[751]	—	(1850)	—	—
$\langle \text{ThAl}_3 \rangle$	$-26,7 \pm 4,5$	[755]	$23,2 \pm 3,0$	—	—	1120	—	—
$\langle \text{ThRe}_2 \rangle$	$-41,6 \pm 1,2$	[884]	$29,55 \pm 0,8$	[884]	—	—	—	—
$\langle \text{ThMg}_2 \rangle$	$-7,5 \pm 1,2$	[864]	$22,1 \pm 2,2$	[864]	—	—	—	—
(Ti)	0	—	$7,32 \pm 0,05$	[855, 828]	882	1670	3290	$\text{Mg}$
(Ti)	$+112,3 \pm 1,5$	[52, 450, 15]	43,07	—	—	—	—	—

1	2	3	4	5	6	7	8	9
(TiF <sub>3</sub> )	-343,1±9,0	[817]	21,0±3,0	[817]	—	Субл.	1037	—
(TiF <sub>4</sub> )	-394,2±0,9	[817]	32,0±0,1	[477]	—	Субл.	285	—
(TiF <sub>4</sub> )	-370,8±1,1	[817]	75,24±0,5	[817]	—	—	—	—
(TiCl <sub>3</sub> )	-123,2±4,0	[817]	20,88±1,0	[817]	—	Субл.	1308	CdI <sub>2</sub>
(TiCl <sub>3</sub> )	-172,5±1,0	[817]	33,4±0,3	[817]	—53	Субл.	831	—
(TiCl <sub>3</sub> )	-128,9±1,5	[817]	75,7±1,0	[817]	—	—	—	—
{TiCl <sub>4</sub> }	-192,2±0,9	[817]	60,33	[817]	—	24	136	—
(TiCl <sub>4</sub> )	-182,4±0,9	[817]	84,8±0,7	[817]	—	—	—	—
(TiBr <sub>3</sub> )	-131,4±1,5	[856]	41,0±2,5	[856]	—	—	—	—
(TiBr <sub>4</sub> )	-148,0±0,5	[762, 407, 197]	57,2±0,5	[856]	—	38	232	SnI <sub>4</sub>
(TiI <sub>2</sub> )	-57,6±6,0	[84]	33,0±4,0	—	—	—	—	—
(TiI <sub>3</sub> )	-2,2±8,0	[84]	77,3±4,0	—	—	—	—	SnI <sub>4</sub>
TiI <sub>4</sub>	-89,8±2,0	[817]	58,8±1,6	[817]	—	—	—	—
(TiI <sub>4</sub> )	-66,27±2,0	[817]	103,48±2,0	[817]	106	155	—	SnI <sub>4</sub>
(TiOCl)	-184,2±3,8	[608]	17,5±2,0	[608]	—	920	—	—
(TiO)	(-129,7)	[817]	8,3±0,5	[828]	991	2020	—	NaCl
(Ti <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	-363,5±2,5	[817]	18,46±0,1	[817]	200	1842	—	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
(Ti <sub>3</sub> O <sub>5</sub> )	-587,8±1,8	[817]	30,93±0,3	[817]	180	1780	—	Моноклин.
Рутил	-225,8±0,4	[817]	12,03±0,05	[817]	—	1860	—	См. Приложение 2
(TiS)	-65,0±7,0	[854]	13,5±2,0	[854]	—	1930	—	—
(TiS)	+79,0±8,0	[854]	58,9±0,5	[854]	—	—	—	—
(Ti <sub>5</sub> Si <sub>5</sub> )	-138,5±15,0	—	52,1±3,4	—	—	—	—	—
(TiSi)	-31,0±3,5	[99]	11,7±1,8	—	—	—	—	—
(TiSi <sub>2</sub> )	-32,1±5,0	[99]	14,6±2,2	—	—	—	—	—
(TiN) *45	-80,4±0,8	[788, 264]	7,24±0,1	[828]	—	2950	—	NaCl
(TiC) *40	-43,9±1,5	[788, 264]	5,8±0,2	[828]	—	3150	—	NaCl
(TiB <sub>2</sub> )	-77,4±0,9	[700]	6,81±0,11	[817]	—	3225	—	—
(TiAl) *47	-17,4±0,6	[839]	12,5±0,7	[888]	—	(1460)	—	AuCu



1	2	3	4	5	6	7	8	9
(TiAl <sub>3</sub> )	-34,0±1,0	[839]	22,6±1,5	—	—	(1340)	—	Тетрагон.
(Ti)	0	—	15,34±0,05	[99]	234	304	1473	Mg
(Ti)	+43,25±0,3	[99]	43,23	[99]	—	—	—	—
(TiF)	-77,8±1,1	[846]	22,87±0,06	[846]	83	322	—	—
(TiF <sub>3</sub> )	-136,9±2,5	[418]	—	—	—	—	—	—
(TiCl)	-48,8±0,4	[918]	26,6±0,3	[918]	—	431	820	CsCl
(TiCl <sub>3</sub> )	-75,3±2,5	[918]	36,4±1,8	—	—	—	—	—
(TiBr)	-41,27±0,2	[907]	29,3±0,1	[907]	—	460	825	CsCl
(TiI)	-29,56±0,2	[907]	30,52±0,05	[907]	178	442	833	CsCl
(Ti <sub>2</sub> O)	-40,0±1,8	[907]	32,1±2,7	—	—	579	—	Cu <sub>2</sub> O
(Ti <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	-93,3±1,4	[907]	32,8±3,3	—	—	834	—	Se <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
(Ti <sub>2</sub> S)	-22,7±1,0	[854]	38,0±3,0	[854]	—	457	—	CdI <sub>2</sub> (искаж.)
(Ti <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	-223,15±0,2	[907]	48,0±3,3	—	430	632	—	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
(Ti <sub>2</sub> Se) <sup>*48</sup>	-22,5±0,5	[854]	41,5±1,5	[854]	—	390	—	—
(TiSe)	-14,65±0,3	[854]	24,5±0,6	[854]	—	330	—	—
(Ti <sub>2</sub> Te) <sup>*40</sup>	-19,2±2,8	[854]	41,6±2,6	[854]	—	453	—	—
(Tm)	0	—	(17,7)	[99]	1510	1545	1950	—
(TmCl <sub>3</sub> )	-235,8±2,5	[918]	35,1	—	—	845	—	—
(U)	0	—	12,02±0,1	[99]	668, 775	1132	4135	Орторомб.
(U)	125,0±2,0	[99]	47,72	[99]	—	—	—	—
(UH <sub>3</sub> ) <sub>β</sub>	-30,4±0,2	[399]	15,2±0,1	[399]	—	—	—	Кубич.
(UF <sub>3</sub> )	-357,1±1,2	[797]	28,0±2,0	—	—	—	—	CeF <sub>4</sub>
(UF <sub>4</sub> )	-453,7±1,2	[797]	36,3±0,1	[399]	—	1036	—	ThF <sub>4</sub>
(UF <sub>5</sub> )	-491,5±0,6	[399]	45,0±3,0	—	—	—	—	Тетрагон.
(UF <sub>6</sub> )	-522,4±0,4	—	54,4±0,5	[399]	—	Субл.	57	—
(UF <sub>6</sub> )	-510,7±0,5	[399]	90,4±0,5	[399]	—	—	—	—
(UCl <sub>3</sub> )	-213,5±2,0	[399]	38,0±0,2	[399]	—	836	(1660)	Гексагон.
(UCl <sub>4</sub> )	-251,3±1,0	[399]	47,4±0,3	[399]	—	590	789	ThCl
(UCl <sub>4</sub> )	-261,5±2,0	[399]	58,0±1,5	[399]	—	—	—	—
(UCl <sub>6</sub> )	-270,7±3,0	[399]	68,3±0,4	[399]	—	—	—	Гексагон.

	2	3	4	5	6	7	8	9
$\langle \text{UBr}_3 \rangle$	$-272,3 \pm 2,0$	[399]	$45,0 \pm 2,0$	[399]	—	727	—	$\text{UCl}_3$
$\langle \text{UBr}_4 \rangle$	$-197,5 \pm 1,0$	[399]	$56,0 \pm 2,0$	[399]	—	519	777	—
$\langle \text{U}_3 \rangle$	$-90,0 \pm 9,0$	[910]	$53,5 \pm 5,0$	—	—	—	—	$\text{PuBr}_3$
$\langle \text{U}_4 \rangle$	$-102,0 \pm 9,0$	[910]	$63,5 \pm 5,0$	—	—	506	—	—
$\langle \text{UO}_2\text{F}_2 \rangle$	$-399,0 \pm 5,0$	[399]	$32,4 \pm 0,3$	[125]	—	—	—	—
$\langle \text{UOC}_2 \rangle$	$-260,0 \pm 3,0$	[399]	$33,1 \pm 0,2$	[367]	—	—	—	—
$\langle \text{UOC}_3 \rangle$	$-284,2 \pm 3,0$	[399]	$42,0 \pm 3,0$	[399]	—	—	—	—
$\langle \text{UO}_2\text{Cl}_2 \rangle$	$-302,9 \pm 3,0$	[399]	$36,0 \pm 0,1$	[399]	—	—	—	—
$\langle \text{UOBr}_2 \rangle$	$-240,0 \pm 3,0$	[399]	$37,7 \pm 0,2$	[367]	—	—	—	—
$\langle \text{UOBr}_3 \rangle$	$-235,9 \pm 2,5$	[399]	$49,0 \pm 3,0$	[399]	—	—	—	—
$\langle \text{UO}_2\text{Br}_2 \rangle$	$-276,6 \pm 3,0$	[399]	$40,5 \pm 2,5$	[399]	—	—	—	—
$\langle \text{UO}_2 \rangle$ *30	$-259,0 \pm 0,6$	[399]	$18,6 \pm 0,1$	[109]	—	2830	—	$\text{CaF}_2$
$\langle \text{U}_4\text{O}_9 \rangle$	$-107,8 \pm 4,0$	[399]	$80,3 \pm 0,1$	[399]	—	—	—	Кубич.
$\langle \text{U}_3\text{O}_8 \rangle$ *51	$-854,1 \pm 2,0$	[399]	$67,5 \pm 0,1$	[399]	—	—	—	Ортгоромб.
$\langle \text{UO}_3 \rangle$	$-294,0$	[399]	$23,6 \pm 0,1$	[109]	—	—	—	Гексагон.
$\langle \text{UO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \rangle$	$-367,5 \pm 6,0$	[399]	$32,1 \pm 1,2$	—	—	—	—	—
$\langle \text{US} \rangle$	$-76,5 \pm 3,5$	[847]	$18,64 \pm 0,1$	[854]	—	2460	—	—
$\langle \text{U}_2\text{S}_7 \rangle$	$-196,0 \pm 12,0$	—	$45,0 \pm 2,5$	—	—	2030	—	—
$\langle \text{US}_2 \rangle$	$-110,0 \pm 9,0$	—	$26,4 \pm 0,1$	[854]	1350	1850	—	—
$\langle \text{U}(\text{SO}_4)_2 \rangle$	$-542,0 \pm 17,0$	[399]	$38,5 \pm 3,5$	—	—	—	—	—
$\langle \text{USe} \rangle$	$-65,9 \pm 5,0$	[854]	$23,07 \pm 0,1$	[854]	—	—	—	—
$\langle \text{UN} \rangle$	$-70,4 \pm 1,0$	[399]	$14,97 \pm 0,1$	[670]	—	2850	—	$\text{NaCl}$
$\langle \text{U}_2\text{N}_3 \rangle$	$-169,4 \pm 2,5$	[399]	$30,8 \pm 0,3$	[670]	—	—	—	$\text{Sc}_2\text{O}_3$
$\langle \text{UBi} \rangle$	$-17,6 \pm 4,0$	[99]	$23,2 \pm 4,0$	—	—	1450	—	$\text{NaCl}$
$\langle \text{U}_3\text{Bi}_4 \rangle$	$-63,7 \pm 9,0$	[99]	$81,9 \pm 12,0$	—	—	1150	—	$\text{Th}_3\text{P}_4$
$\langle \text{UBi}_2 \rangle$	$-24,5 \pm 6,0$	[99]	$36,3 \pm 6,0$	—	—	1010	—	$\text{Cu}_2\text{Sb}$
$\langle \text{UC} \rangle$	$-21,7 \pm 1,0$	—	14,08	[426]	—	2100	—	—
$\langle \text{U}_2\text{C}_3 \rangle$	$-49,0 \pm 3,0$	[399]	33,07	[426]	—	—	—	—
$\langle \text{UC}_2 \rangle$	$-23,0 \pm 2,0$	—	$16,3 \pm 0,1$	[426]	-1825	2180	—	$\text{CaC}_2$
$\langle \text{U}_3\text{Si} \rangle$	$-22,0 \pm 3,0$	—	$40,0 \pm 4,0$	—	—	—	—	—

1	2	3	4	5	6	7	8	9
$\langle U_2Si_2 \rangle$	-40,8±2,5	[399]	47,2±2,0	[399]	—	1665	—	Тетрагон.
$\langle USi \rangle$	-20,2±1,0	[399]	15,9±1,0	[399]	—	—	—	Орторомб.
$\langle U_3Si_5 \rangle$	-84,7±4,0	[399]	55,3±3,2	[399]	—	—	—	—
$\langle USi_2 \rangle$	-31,0±0,6	[399]	19,6±1,2	[399]	—	1700	—	TiB <sub>2</sub>
$\langle USi_3 \rangle$	-31,2±0,7	[399]	25,4±1,5	[399]	—	1510	—	AuCu <sub>3</sub>
$\langle U_5Ge_3 \rangle$	-56,7±4,0	[399]	89,6±3,3	[399]	—	—	—	—
$\langle UGe \rangle$	-14,7±1,0	[399]	21,6±0,8	[399]	—	—	—	—
$\langle U_3Ge_5 \rangle$	-57,3±4,0	[399]	84,1±3,2	[399]	—	—	—	—
$\langle UGe_2 \rangle$	-20,9±1,5	[399]	31,2±1,2	[399]	—	—	—	—
$\langle UGe_3 \rangle$	-25,5±2,0	[399]	40,8±2,0	[399]	—	—	—	AuCu <sub>3</sub>
$\langle UB_2 \rangle$	-39,3±4,0	[786]	13,17±0,05	[786]	—	—	—	—
$\langle UB_4 \rangle$	58,7	[399]	17,0±2,0	[399]	—	2260	—	—
$\langle UB_{12} \rangle$	103,5	[399]	33,4	[399]	—	—	—	—
$\langle UAl_2 \rangle$	-23,6±1,3	[775]	25,5±3,0	[399]	—	—	—	CrAl <sub>2</sub>
$\langle UAl_3 \rangle$	-27,3±5,0	[775]	32,5±3,0	[399]	—	—	—	AuCu <sub>2</sub>
$\langle UAl_4 \rangle$	-31,0±5,0	[775]	39,0±4,0	[399]	—	—	—	Орторомб.
$\langle UCd_{11} \rangle$	-10,9±2,2	[819]	139,4±3,3	[819]	—	—	—	—
$\langle UFe_2 \rangle$	-7,7±0,5	[750]	25,0±4,0	[399]	—	1200	—	—
$\langle URh_3 \rangle$	-62,0±3,5	[805]	35,4±3,3	[805]	—	—	—	—
$\langle URu_3 \rangle$	-52,0±4,0	[805]	25,9±4,0	[805]	—	[1850]	—	—
$\langle V \rangle$	0	—	6,92±0,1	[817]	—	1902	3350	Na
$\langle V \rangle$	+123,2±1,9	[817]	43,54±0,2	[817]	—	—	—	—
$\langle VF_3 \rangle$	-275,0±11,0	—	23,18±0,1	[918]	—	—	—	—
$\langle VF_4 \rangle$	-335,4±5,0	[918]	29,0±2,7	—	—	—	—	—
$\langle VF_5 \rangle$	-342,7±5,0	[918]	76,67±0,1	[918]	—	—	—	—
$\langle VCl_3 \rangle$	-134,0±3,5	[505]	31,3±0,3	[828]	—	—	—	AsI <sub>2</sub>
$\langle VCl_4 \rangle$	-136,2±0,8	[505]	61,53±0,5	—	—	-25	160	—
$\langle VCl_4 \rangle$	-126,8±1,0	—	84,0±2,5	—	—	—	—	—
$\langle VBr_2 \rangle$	-38,0±6,0	[617]	30,0±3,0	[617]	—	—	—	—
$\langle VBr_3 \rangle$	-107,0±6,0	[617]	34,0±3,0	[617]	—	—	—	—

1	2	3	4	5	6	7	8	9
(VBr <sub>4</sub> )	-94,0±5,0	[617]	80,0±3,0	[617]	—	—	—	—
(VI <sub>2</sub> )	-63,0±5,0	[631]	35,0±3,0	[631]	—	—	—	—
(VI <sub>3</sub> )	-67,0±4,0	[631]	48,5±3,0	[631]	—	—	—	—
(VO)	-103,2±1,5	[817]	9,32±0,2	[244]	—	1790	—	Г. ц. к.
(V <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	-291,3±1,5	[817]	23,44±0,3	[817]	—	2070	—	Сг <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
(VO <sub>2</sub> )	-170,5±0,9	[817]	12,37±0,2	[817]	67	1545	—	Моноклин.
(V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )	-370,6±1,5	[817]	31,2±0,4	[817]	—	670	[1690]	Орторомб.
(VN <sub>0,165</sub> )	-31,6±1,5	[817]	6,38±0,04	[817]	—	[2600]	—	—
(VN)	-51,9±2,5	[310]	8,91±0,1	[125]	—	2350	—	NaCl
(VC <sub>0,88</sub> )	-24,35±0,5	—	6,61±0,08	—	—	[2345]	—	NaCl
(VC)	-24,1±0,8	—	6,6±0,12	—	—	—	—	—
(V <sub>3</sub> Si)	-36,0±7,5	[840]	24,25±2,7	—	—	1935	—	—
(V <sub>5</sub> Si <sub>3</sub> )	-110,5±18,0	[840]	49,9±3,0	—	—	2010	—	—
(VSi <sub>2</sub> )	-30,0±9,0	[840]	14,0±1,2	[840]	—	1680	—	—
(W)	0	—	7,8±0,1	[99]	—	3410	5555	Na
(W)	+203,0±3,0	[99]	41,55	[99]	—	—	—	—
(WF <sub>6</sub> )	-411,5±0,6	[817]	81,5	[817]	—	3	17	—
(WCl <sub>5</sub> )	-122,6±9,0	[817]	52,0	[817]	—	253	288	—
(WCl <sub>5</sub> )	-98,6±8,0	[817]	69,9	[817]	—	—	—	—
(WCl <sub>6</sub> )	-117,6±6,0	[817]	100,2	[817]	230	282	—	Ромбэдр.
(WOF <sub>4</sub> )	-333,3±15,0	[817]	42,0±2,0	[817]	—	106	—	—
(WOF <sub>4</sub> )	-319,5±15,0	[817]	80,0±2,0	[817]	—	—	—	—
(WO <sub>2</sub> I <sub>2</sub> )	-102,8±2,5	[799]	90,1±2,0	[799]	—	—	—	—
(WO <sub>2</sub> )	-140,95±1,5	[546, 22]	12,08±0,4	[817]	—	[1724]	—	Моноклин.
(WO <sub>3</sub> )	-201,45±0,7	[564, 22]	18,14±0,3	[817]	777	1472	1837	»
(WS <sub>2</sub> )	-48,44±4,0	[307]	20,0±3,0	[307]	—	—	—	MoSi <sub>2</sub>
(W <sub>5</sub> Si <sub>3</sub> )	-32,3±5,0	[840]	54,9±3,3	[840]	—	—	—	—
(WSi <sub>2</sub> )	-22,2±2,2	[840]	15,3±1,2	[840]	—	2150	—	MoSi <sub>2</sub>
(W <sub>2</sub> C)	-6,3±0,6	—	—	—	—	—	—	—
(WC) <sup>*52</sup>	-9,1±2,5	[772]	10,0±1,0	[655]	—	—	—	Гексагон.

1	2	3	4	5	6	7	8	9
$\langle W(CO)_6 \rangle$	$-226,3 \pm 2,0$	[358, 416]	—	—	—	—	—	—
$\langle Y \rangle$	0	—	$10,63 \pm 0,1$	[703]	1480	1526	3340	Mg
$\langle Y \rangle$	$101,5 \pm 2,0$	[339]	42,87	[790]	—	—	—	—
$\langle YF_3 \rangle$	$-410,7 \pm 3,5$	[202]	$26,2 \pm 1,5$	—	1077	1155	—	—
$\langle YCl_3 \rangle$	$-232,7 \pm 1,0$	[332]	(32,7)	[332]	—	721	(1510)	—
$\langle YI_3 \rangle$	$-147,7 \pm 7,5$	[918]	(49,5)	—	—	—	—	—
$\langle Y_2O_3 \rangle$	$-455,4 \pm 1,5$	[371]	$23,7 \pm 0,1$	—	1057	2704	(4300)	Sc <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
$\langle YN \rangle$	$-71,5 \pm 5,0$	[176]	$9,0 \pm 1,2$	—	—	>2670	—	NaCl
$\langle YRe_2 \rangle$	$-32,45 \pm 1,2$	[884]	$26,3 \pm 1,0$	[884]	—	—	—	—
$\langle Yb \rangle$	0	—	$14,3 \pm 0,06$	[99]	760	824	1194	—
$\langle YbCl_2 \rangle$	$-191,1 \pm 2,1$	[NBS 270]	$31,2 \pm 1,5$	—	—	—	—	—
$\langle YbCl_3 \rangle$	$-229,4 \pm 1,8$	[734]	$35,3 \pm 2,8$	—	—	854	—	—
$\langle Yb_2O_3 \rangle$	$-433,7 \pm 1,5$	[371]	$31,8 \pm 0,1$	—	—	2439	—	Sc <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
$\langle Zn \rangle$	0	—	$9,95 \pm 0,05$	[125]	—	420	907	Mg
$\langle Zn \rangle$	+31,17	[176]	38,45	[991]	—	—	—	—
$\langle ZnF_2 \rangle$	$-182,7 \pm 0,5$	[402]	$17,7 \pm 0,1$	[415]	—	950	1505	Рутила
$\langle ZnCl_2 \rangle$	$-99,2 \pm 0,25$	[907]	$26,64 \pm 0,1$	[907]	—	317	732	CdCl <sub>2</sub>
$\langle ZnBr_2 \rangle$	$-78,8 \pm 0,6$	[907]	$32,5 \pm 1,0$	[907]	—	402	670	Орторомб.
$\langle ZnI_2 \rangle$	$-49,75 \pm 0,2$	[907]	$38,6 \pm 1,0$	[907]	—	442	—	—
$\langle ZnO \rangle$	$-83,8 \pm 0,1$	[907]	$10,43 \pm 0,1$	[907]	—	1975	—	Вурцита
$\langle ZnS \rangle$	$-49,05 \pm 0,7$	[907]	$13,78 \pm 0,1$	[907]	1175	1775	—	См. Приложение 2
$\langle ZnS \rangle$	$+48,67 \pm 3,2$	[907]	$57,0 \pm 0,4$	[907]	—	—	—	—
$\langle ZnSO_4 \rangle$	$-234,55 \pm 0,4$	[907]	$26,42 \pm 0,1$	[907]	—	—	—	—
$\langle ZnSe \rangle$	$-38,0 \pm 2,0$	[854]	$16,8 \pm 1,0$	[854]	—	1525	—	ZnS
$\langle ZnSeO_3 \rangle$	$-155,9 \pm 0,75$	[907]	$23,5 \pm 2,0$	[907]	—	621	—	—
$\langle ZnTe \rangle$	$-28,5 \pm 0,2$	[99]	$18,68 \pm 0,4$	[99]	—	1290	—	ZnS
$\langle Zn_3N_2 \rangle$	$-5,3 \pm 2,0$	[264]	$33,5 \pm 2,8$	—	—	—	—	Sc <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
$\langle Zn_3As_2 \rangle$	$-32,2 \pm 2,5$	[898]	$39,4 \pm 2,9$	[898]	190, 646, 692	945	—	—

1	2	3	4	5	6	7	8	9
$\langle \text{Zn}_3\text{P}_2 \rangle$	$-38,0 \pm 3,5$	[821]	$36,0 \pm 2,5$	[821]	—	—	—	—
$\langle \text{ZnP}_2 \rangle$	$-24,3 \pm 3,0$	[821]	$14,4 \pm 4,5$	[821]	—	980	—	—
$\langle \text{ZnSb} \rangle$	$-4,55 \pm 0,3$	[99]	$19,75 \pm 0,4$	[99]	—	548	—	CdSb
$\langle \text{ZnCO}_3 \rangle$	$-195,5 \pm 0,3$	[907]	$19,7 \pm 0,3$	[125]	—	—	—	$\text{M}_2\text{CO}_3$
$\langle \text{Zn}_2\text{SiO}_4 \rangle$	$-7,8 \pm 0,5$ *1	[840]	$31,4 \pm 0,3$	[243]	—	1512	—	$\text{BeSiO}_4$
$\langle \text{Zn}_2\text{TiO}_4 \rangle$ *53	$-0,8 \pm 0,5$	[816]	$35,4 \pm 0,4$	[816]	—	1549	—	Шпинели
$\langle \text{ZnTiO}_3 \rangle$ *1	$-1,6 \pm 0,4$	[816]	$22,7 \pm 0,4$	[816]	—	Разлаг.	—	—
$\langle \text{ZnFeO}_4 \rangle$ *1	$-1,2 \pm 1,0$	[840]	$36,64 \pm 0,1$	[907]	—	1590	—	—
$\langle \text{ZnWO}_4 \rangle$ *1	$-10,0 \pm 0,5$	[840]	$34,5 \pm 2,5$	[840]	—	—	—	—
$\langle \text{ZnAl}_2\text{O}_4 \rangle$ *54	$-10,75 \pm 0,4$	[815]	$20,8 \pm 0,5$	[815]	—	—	—	—
$\langle \text{ZnCr}_2\text{O}_4 \rangle$ *1	$-15,0 \pm 0,3$	[815]	$27,8 \pm 0,3$	[815]	—	—	—	—
$\langle \text{Zr} \rangle$	0	—	$9,32 \pm 0,05$	—	—	1857	4305	Mg
(Zr)	$143,67 \pm 2,0$	—	$43,32 \pm 1,0$	—	—	—	—	—
(ZrF <sub>2</sub> )	$-140,0 \pm 10,0$	—	—	—	—	—	—	—
(ZrF <sub>3</sub> )	$-265,0 \pm 10,0$	—	—	—	—	—	—	—
$\langle \text{ZrF}_4 \rangle$	$-456,8 \pm 0,5$	—	$25,0 \pm 0,1$	—	—	932	Субл. 904	$\text{ThF}_4$
(ZrO)	$20,0 \pm 10,0$	—	—	—	—	—	—	—
$\langle \text{ZrCl}_4 \rangle$	$-234,4 \pm 0,3$	—	$45,5 \pm 0,6$	—	—	437	Субл. 335	$\text{SnI}_4$
(ZrCl <sub>4</sub> )	$-207,9 \pm 1,0$	—	$88,0 \pm 1,0$	—	—	—	—	—
$\langle \text{ZrBr}_4 \rangle$	$-181,6 \pm 1,0$	—	—	—	—	450	Субл. 360	—
(ZrBr <sub>4</sub> )	$-155,0 \pm 2,0$	—	—	—	—	—	—	—
$\langle \text{ZrI}_4 \rangle$	$-115,9 \pm 1,0$	—	—	—	—	499	Субл. 428	—

1	2	3	4	5	6	7	8	9
$\langle \text{ZrO}_2 \rangle$	$-263,1 \pm 0,5$	—	12,12 ( $\pm 0,4$ )	—	1175, 2295	2680	—	Моноклин.
$\langle \text{ZrF}_4 \rangle$	$-400,1 \pm 1,0$	—	$76,0 \pm 1,0$	—	—	—	—	—
$\langle \text{ZrN} \rangle$	$-88,0 \pm 0,6$	—	$9,29 \pm 0,3$	—	—	2950	—	NaCl
$\langle \text{ZrC}_{1,98} \rangle$	$-48,27 \pm 0,6$	—	$7,93 \pm 0,5$	—	—	3420	—	$\text{CuAl}_2$
$\langle \text{Zr}_2\text{Si} \rangle$	$-81,0 \pm 3,0$	—	—	—	—	2110	—	$\text{CuAl}_2$
$\langle \text{Zr}_5\text{Si}_3 \rangle$	$-146,7$ 18,4	—	—	—	—	2150	—	$\text{Ti}_5\text{Si}_3$
$\langle \text{Zr}_6\text{Si}_6 \rangle$	$-203,3$ 18,5	—	—	—	—	—	—	—
$\langle \text{ZrSi} \rangle$	$-35,5$ 17,8	—	—	—	—	2090	—	Гексагон.
$\langle \text{ZrSi}_{1,82} \rangle$	$-35,8$	—	—	—	—	2430	—	—
$\langle \text{ZrSiO}_4 \rangle$	$-486,4 \pm 2,0$	—	20,2	—	—	—	—	Тетрагон.
$\langle \text{ZrB}_2 \rangle$	$-77,4 \pm 1,5$	—	8,59	—	—	3200	—	—
$\langle \text{ZrH}_2 \rangle$	$-40,5 (\pm 0,5)$	—	8,40	—	—	Субл.	908	—
$\langle \text{ZrD}_2 \rangle$	$-41,82 \pm 0,5$	—	9,18	—	—	—	—	—

261

\*1 Из окислов. \*2 Аморфный. \*3  $\text{V}_{7-4}\text{C}$ . \*4  $\text{BaO}_{0,907-1,09}$ . \*5 Из  $\langle \text{BeO} \rangle$  и  $\{\text{Be}_2\text{O}_3\}$ . \*6 Арагонит. \*7 Кальцит. \*8  $\text{CdSb}_{0,99-1,0}$  (250 °C). \*9 Метастабильная. \*10  $\text{CoSb}_{0,74-0,96}$ . \*11  $\text{CoAl}_{1,0-1,3}$  (25 °C). \*12  $\text{CoAl}_{4,6}$ . \*13  $\text{CrO}_{1,5-1,54}$ . \*14  $\text{CrN}_{0,38-0,50}$ . \*15  $\text{CuI}_{1,0-1,0045}$ . \*16  $\text{CuSe}_{0,333-0,355}$ . \*17  $\text{FeO}_{1,055-1,19}$  (1400 °C). \*18  $\text{FeS}_{1,00-1,14}$ . \*19  $\text{FeSe}_{1,18-1,35}$ . \*20 Азот внедренный. \*21 Красный. \*22 Из  $\langle \text{MgO} \rangle + \{\text{H}_2\text{O}\}$ . \*23  $\text{MnO}_{1,0-1,12}$ . \*24  $\text{MnO}_{1,33-1,41}$ . \*25  $\text{MnO}_{1,15-1,6}$ . \*26  $\text{MnO}_{1,96-2,0}$ . \*27  $\text{MnN}_{0,4-0,5}$ . \*28  $\text{MnN}_{0,2-0,25}$ . \*29 Из  $\text{MnO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . \*30  $\text{MoN}_{0,49-0,53}$ . \*31  $\text{MoC}_{0,44-0,50}$ . \*32  $\text{NaPb}_{1,85-2,7}$ . \*33 Из фторидов. \*34  $\text{NiS}_{0,82-0,867}$ . \*35 Из  $\text{NiO}$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . \*36 Из  $\text{NiO}$  и  $\text{TiO}_2$ . \*37 Из  $\text{NiO}$  и  $\text{WO}_3$ . \*38 Из  $\text{NiO}$  и  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . \*39 Желтый. \*40  $\text{PtS}_{0,975-1,025}$ . \*41 Типа  $\text{Th}_3\text{P}_4$ . \*42 Орто-ромбическая. \*43 Моноклиная. \*44 Черный. \*45  $\text{TiN}_{0,42-1,0}$ . \*46  $\text{TiC}_{0,6-11,0}$ . \*47  $\text{TiAl}_{0,38-1,4}$ . \*48  $\text{Ti}_{1,7-2,0}\text{Se}$ . \*49  $\text{Ti}_{1,9-2,0}\text{Te}$ . \*50  $\text{UO}_{2,0-2,24}$  (1100 °C). \*51  $\text{UO}_{2,61-2,67}$ . \*52  $\text{WC}_{0,98-1,01}$  (2500 °C). \*53 Из  $\text{TiO}_2$  (рутила) и  $\text{ZnO}$ . \*54 Из  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3(\alpha)$ . \*55 Белый. \*56 Серый.

Приложение 2. Характеристика структуры

Вещество	Структура	Число атомов или молекул на ячейку	Координационное число	Примечания
1	2	3	4	5

Элементы

Ag	Кубич. гранецентр.	4A	12	Металлическая решетка
As	Ромбоэдр.	2A	3	Гомогенные слои
С <sub>алм</sub>	Кубич.	8A	4	Гомогенная решетка
С <sub>граф</sub>	Слои находятся на значительном расстоянии	4A	3	Гомогенные слои
Ga	Ортороиб.	8A	1 + 2 + 2 + 2	Металлический гомогенный
Hg	Ромбоэдр. искаженная г. ц. к.	1A	6 + 6	Металлический гомогенный
I	Ортороиб.	8A	1	Молекулы I <sub>2</sub>
In	Тетрагон. искаженная, г. ц. к.	2A	4 + 8	Металлический гомогенный
Mg	Г. п. у.	2A	12	Металлический
α-Mn	О. ц. к. искаженная	58A	12—16	»
Na	О. ц. к.	2A	8	»
S	Ромб.	128A	2	Молекулы S <sub>8</sub>
S	Моноклин.	48A	2	Гомогенные цепи
Se	Гексаг.	3A	2	»
Sn	Тетрагон., искаженная структура алмаза	4A	6	Металлическое гомогенное
U	Ромб., искаженная структура молибдена	4A	12	Металлическое

Tin AB

CsCl	О. ц. к.	1M	K81, A81	Металлический гетерогенный
NaCl	Кубич. простая смешанная	4M	K61, A61	Гетерог. и гомогенная
NiAs	Гексагон.	2M	K61, A61	Атомы Ni образуют цепи
PdO	Тетрагон., сходная с SnO	2M	K41, A41	Гомогенная
SnO	Тетрагон.	2M	K41, A41	»
ZnS	Г. ц. к. (ионная)	4M	K41, A41	Цинковая обманка
ZnS	Гексагон. ионная	2M	K41, A41	Вюрцит

CaC<sub>2</sub>

CaF<sub>2</sub>  
CdCl<sub>2</sub>  
CdI<sub>2</sub>  
Co<sub>2</sub>P

Cu<sub>2</sub>O  
Fe<sub>2</sub>P  
FeS<sub>2</sub>

HgI<sub>2</sub>  
HgCl<sub>2</sub>  
MgCu<sub>2</sub>(CeAl<sub>2</sub>)  
MgNi<sub>2</sub>  
MgZn<sub>2</sub>  
MoS<sub>2</sub>  
PbCl<sub>2</sub>

α-, β-кварц  
β-кristобалит  
β-тридимит

TiO<sub>2</sub>

As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  
La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

AlF<sub>3</sub>

AsI<sub>3</sub>

BiF<sub>3</sub>  
Co<sub>3</sub>N  
MoO<sub>3</sub>

ReO<sub>3</sub>  
SnI<sub>4</sub>



2	3	4	5
---	---	---	---

Тип  $AB_2$

Тетрагон.	2M	Ca (4-2), 1 C (4-2), 1	
Кубич. ионная	4M	K81, A41	Слоистая решетка
Ромбоэдр.	1M	K6п, A3п	
Гексагон.	1M	K6п, A3п	
Г. п. у. (Co), внедрения (P)			
Кубич.	2M	K21, A41	
Гексагон.	3M	Сложное	
Кубич. (пирит)	4M	K61, A61	
Ромб. (марказит)	2M	Fe61, S61	Атомы Fe образуют цепи, атомы S — островные груп- пы S <sub>2</sub>
Тетрагон. ионная	2M	Hg41, I21	Слоистая решетка
Ромб. молекул.	4M	Hg21, Cl1	
Кубич.	8M	Mg121, Cu61	»
Гексагон.	8M	Mg121, Ni6	
Г. п. у.	4M	Mg121, Zn61	
Гексагон.	2M	Mo61, S31	
Ромб.	4M	Pb (3 + 6) 1, Cl (2 или 1)	
Гексагон.	3M	Si41, O21	
Кубич.	8M	Si41, O21	
Гексагон., типа кварца	4M	Si41, O21	
Тетрагон.	2M	Ti61, O31	Рутил

Тип  $A_2B_3$

Кубич.	16M	As3, O2	Молекулы AS <sub>4</sub> O <sub>6</sub>
Гексагон. ионная	1M	La (4 + 3) 1, O (2 + 2) 1	Ионная (металлич.)
Кубич. ионная, искаж. CaF <sub>2</sub>	16M	Sc61, O41	

Тип  $AB_3$

Ромбоэдр. ион- ная	2M	K61, A21	Ионная, C. N : F(8+2)
Ромбоэдр. ион- ная	2M	K61, A21	То же
Кубич. ионная	4M	K81, A41	Ионная, Bi : C, N; F : C, N4 или 8
Г. п. у.			O : C.N.12
Орторомб.	4M	Mo61	
Кубич. ионная	1M	O1, 2 или 3	Ионная
Кубич.	8M	Re61, O21 Sn41, 1	Молекулы Sn <sub>4</sub>

Приложение 3. Энтальпии и температуры превращения

Вещество	$t_{\text{превр.}}^{\circ}\text{C}$	$L_{\text{превр.}}$ ккал/моль	Литература	$t_{\text{пл.}}^{\circ}\text{C}$	$L_{\text{пл.}}$ ккал/моль	Литература
1	2	3	4	5	6	7
Ag	—	—	—	960,8	2,65±0,1	[147]
AgCl	—	—	—	455	3,1±0,1	[124]
AgBr	—	—	—	430	2,2±0,4	[124]
AgI	147	1,47	[124]	558	2,25±0,5	[124]
Ag <sub>2</sub> S	176, 586	1,4±0,4	[192]	830	2,7±0,5	[307]
Ag <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	430	3,75	[364]	660	(4,3)	[364]
Ag <sub>2</sub> Se	133	2,19±0,1	—	—	—	[907]
AgNO <sub>3</sub>	160	0,6	[124]	210	2,75±0,2	[124]
AgCd	211, 443	0,46±0,2	[264]	—	—	—
AgCd <sub>2</sub>	—	—	—	578	6,05±0,3	[264]
Al	—	—	—	659	2,5±0,03	[147]
AlF <sub>3</sub>	454	0,15	[314]	—	—	—
Al <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub>	—	—	—	(193)	17,0±0,6	[124]
Al <sub>2</sub> Br <sub>6</sub>	—	—	—	97	5,4±0,3	[124]
Al <sub>2</sub> I <sub>6</sub>	—	—	—	191	8,0±0,6	[124]
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—	—	—	2051	25,7	[938]
AlSb	—	—	—	1060	19,6±0,5	[907]
AsF <sub>3</sub>	—	—	—	-6	2,49±0,03	[125]
AsF <sub>5</sub>	—	—	—	-80	2,7±0,4	[198]
AsCl <sub>3</sub>	—	—	—	-16	2,4±0,4	[121]
AsBr <sub>3</sub>	—	—	—	31	2,8±0,3	[198]
AsI <sub>3</sub>	—	—	—	142	2,2±0,6	[25]
As <sub>4</sub> O <sub>6</sub>	-33	1,35±0,2	[380]	309	8,8±1,0	[198]
As <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	177	0,07	—	312	6,85	[854]
As <sub>2</sub> Se <sub>3</sub>	—	—	—	377	9,75±1,0	[854]
As <sub>2</sub> Te <sub>3</sub>	—	—	—	375	11,2±1,0	[854]
Au	—	—	—	1063	3,05±0,1	[147]
AuSn	—	—	—	418	6,12±0,2	[264]
AuPb <sub>2</sub>	—	—	—	254	5,7±0,4	[124]
AuCd	267	0,24	[264]	627	4,3±0,2	[264]
B	—	—	—	2180	5,4	[817]
BF <sub>3</sub>	-131	0,018	[125]	-129	1,014	[125]
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—	—	—	450	5,3±0,3	[198]
B <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	—	—	—	563	11,5	[854]
Ba	370	0,15±0,08	[147]	729	1,83±0,1	[147]
BaF <sub>2</sub>	—	—	—	1290	6,8±1,0	[394]
BaCl <sub>2</sub>	922	4,1	[474]	962	4,0±0,1	[531]
BaBr <sub>2</sub>	—	—	—	854	7,5±0,2	[474]
BaI <sub>2</sub>	—	—	—	712	6,35±0,1	[474]
BaO	—	—	—	1925	1,38±2,0	—
Ba(OH) <sub>2</sub>	—	—	—	408	3,4±0,2	[198]
BaSO <sub>4</sub>	1150	—	—	1350	9,7±0,8	[121]
BaCO <sub>3</sub>	806, 968	4,5; 0,7	[154]	Разл.	—	—
BaTiO <sub>3</sub>	5,120	0,016; 0,047	[14]	1760	—	—
Be	1254	0,61	—	1287	2,92	[755]
BeF <sub>2</sub>	227	0,053	—	552	1,135	[755]
BeCl <sub>2</sub>	403	1,63±0,15	—	415	2,07±0,06	[755]
BeBr <sub>2</sub>	—	—	—	488	(4,5)	[25]
BeI <sub>2</sub>	—	—	—	480	5,0	[755]
BeO	—	—	—	2580	19,3±1,0	[755]

BeSO<sub>4</sub>  
Bi  
BiCl<sub>3</sub>  
BiBr<sub>3</sub>  
BiI<sub>3</sub>  
Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  
Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>  
Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>  
Bi<sub>3</sub>Tl<sub>2</sub>  
Br<sub>2</sub>  
C  
CCl<sub>4</sub>  
CBBr<sub>4</sub>  
COCl<sub>2</sub>  
CS<sub>2</sub>  
COS  
Ca  
CaF<sub>2</sub>  
CaCl<sub>2</sub>  
CaBr<sub>2</sub>  
CaO  
CaSO<sub>4</sub>  
Ca<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>  
CaC<sub>2</sub>  
CaCO<sub>3</sub>  
CaTiSiO<sub>5</sub>  
CaSiO<sub>3</sub>  
Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>  
CaTiO<sub>3</sub>  
CaO·2B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  
CaO·B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  
2CaO·B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  
3CaO·B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  
Ca<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>5</sub>  
CaFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>  
Ca<sub>3</sub>P<sub>2</sub>O<sub>8</sub>  
CaMgSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>  
CaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub>  
CaUO<sub>4</sub>  
Cd  
CdCl<sub>2</sub>  
CdBr<sub>2</sub>  
CdI<sub>2</sub>  
CdSb  
CdSeO<sub>3</sub>  
Ce  
CeF<sub>3</sub>  
CeCl<sub>3</sub>  
CeBr<sub>3</sub>  
CeI<sub>3</sub>  
Cl<sub>2</sub>  
Co

Продолжение приложения 3

2	3	4	5	6	7
590, 635	0,266; 4,67	—	—	—	[755]
—	—	—	271,3	2,6±0,05	[147]
—	—	—	233	5,7±0,2	—
—	—	—	218	5,2±0,2	—
—	—	—	409	9,35	[924]
705	13,6±3,0	—	824	14,3	[933]
—	—	—	767	18,7	—
—	—	—	587	28,8±0,6	[443, 523]
—	—	—	213	8,7±0,5	[264]
—	—	—	-7,3	2,52±0,1	[23]
—	—	—	3800	25±2	[447]
-48	1,1±0,05	[125]	-23	0,60±0,02	[125]
47	1,6±0,05	[387]	90	0,95±0,05	[25]
—	—	—	-128	1,37±0,05	[125]
—	—	—	-112	1,05±0,1	[125]
—	—	—	-139	1,13±0,1	[125]
464	0,06	[125]	843	2,0±0,1	[147]
1151	1,14±0,2	[125]	1418	7,1±0,1	[125]
—	—	—	772	6,8±0,1	[125]
—	—	—	742	6,9±0,1	[531]
—	—	—	2615	(19,0)	—
1193	—	—	—	(6,7)	[121]
1140	1,6±0,2	[55]	1353	24,1±0,5	[55]
447	1,33±0,2	[124]	2300	—	—
50	0,045±0,02	[126]	Разл.	—	—
—	—	—	1400	29,6±1,0	[305]
1190	(1,3)	—	1540	(13,4)	[121]
675, 1420	1,06; 0,78	[262]	2130	—	—
1260	(0,55)	[198]	—	—	—
—	—	—	990	27,1±0,4	[124]
—	—	—	1160	17,7±0,4	[124]
531	1,1±0,2	[124]	1310	24,1±0,4	[124]
—	—	—	1490	35,5±0,6	[124]
—	—	—	[1480]	36,1±1,2	[348]
—	—	—	[1240]	25,9±1,0	[348]
1100	3,7±0,3	[124]	—	—	—
—	—	—	1392	30,7	[902]
—	—	—	1553	39,9	[902]
752	0,22	[931]	—	—	—
—	—	—	321	1,53±0,04	[147]
—	—	—	568	7,2±0,2	[632]
—	—	—	567	8,0±0,2	[632]
—	—	—	390	4,95±0,3	[632]
—	—	—	456	7,7±0,3	[264]
—	—	—	680	14,0±2,0	[907]
725	0,7	[99]	795	1,25±0,3	[99]
—	—	—	1437	13,5±2,5	[932]
—	—	—	817	12,8±0,4	[927]
—	—	—	732	12,4±0,4	[927]
—	—	—	760	12,2	[927]
—	—	—	-101	1,53±0,08	[125]
430	0,11	—	1495	3,70±0,1	[99]

1	2	3	4	5	6	7
CoCl <sub>2</sub>	—	—	[769]	740	14,1±3,0	[208]
Co <sub>2</sub> Si	—	—	[769]	1330	16,5±1,5	[264]
CoSi	—	—	—	1460	16,54	—
CoSi <sub>2</sub>	—	—	—	1327	23,9	—
CoWO <sub>4</sub>	713	0,445	—	940	—	—
Cr	—	—	—	1857	5,0±0,6	—
CrCl <sub>2</sub>	—	—	—	815	7,7±1,5	[198]
CrO <sub>3</sub>	—	—	—	198	3,4±0,3	[935]
Cr <sub>2</sub> Si <sub>3</sub>	—	—	—	1647	64,25	[769]
CrSi <sub>2</sub>	—	—	—	1457	30,55	[769]
Cs	—	—	—	29,8	0,50±0,01	[147]
CsF	—	—	—	703	5,2±0,2	—
CsCl	470	0,9	—	645	3,8	[817]
CsBr	—	—	—	635	5,65±0,2	[474]
CsI	—	—	—	621	5,7±0,2	[474]
Cu	—	—	—	1083	3,1±0,1	[147]
CuBr	380; 465	1,4; 0,7	[91]	488	(2,3)	[25]
CuCl	407	1,45±0,07	—	423	1,75±0,1	[939]
CuI	—	—	—	588	(2,6)	[25]
CuF <sub>2</sub>	—	—	—	770	9,4	[817]
Cu <sub>2</sub> O	—	—	—	1236	13,58	[817]
Cu <sub>2</sub> S	103; 350	0,92; 0,20	[124]	1130	2,6±0,5	[190]
Cu <sub>2</sub> Se	122	1,63±0,08	—	—	—	[930]
Cu <sub>2</sub> Te	160; 258; 317; 360;	0,053; 0,455; 0,23; 0,585;	—	—	—	[930]
CuFeO <sub>2</sub>	568	0,477	—	1197	15,38	—
CuFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	818	0,09	—	1085	—	—
DyCl <sub>3</sub>	402; 522	0,18	—	651	6,1	[927]
ErCl <sub>3</sub>	—	—	—	776	7,8	[927]
Fe	(760); 914; 1391	1,22; 0,16; 0,2	—	1536	3,29±0,1	[925]
FeCl <sub>2</sub>	—	—	—	677	10,3±0,1	[124]
FeCl <sub>3</sub>	—	—	—	304	10,3	[817]
FeBr <sub>3</sub>	377	0,1	—	691	12,0	[817]
FeI <sub>2</sub>	375	0,2	—	590	10,7	[817]
Fe <sub>0,95</sub> O	—	—	—	1378	7,4±0,2	[42; 45]
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	—	—	—	1597	33,0±2,0	[198]
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	(680); (780)	0,16; —	[42]	1594	—	—
FeS	138; 325	0,57; 0,12	[41]	1195	7,73±0,2	[41]
Fe <sub>3</sub> C	190	0,18	[124]	1227	12,3±1,0	[124]
Fe(CO) <sub>5</sub>	—	—	—	-20	3,15±0,1	[559]
Fe <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>	—	—	—	1220	22,0±1,0	[181]
FeTiO <sub>3</sub>	—	—	—	1470	21,7±0,5	[124]
Ga	—	—	—	29,8	1,336±0,01	[147]
GaBr <sub>3</sub>	—	—	—	122	(2,8)	—
GaCl <sub>3</sub>	—	—	—	78	2,75	[907]
GaI <sub>3</sub>	—	—	—	212	(3,9)	—
GdCl <sub>3</sub>	—	—	—	602	9,7	[927]
GdI <sub>3</sub>	740	0,14	—	930	12,9	[927]
Ge	—	—	—	940	8,8±0,3	[614]

GeCl<sub>4</sub>  
GeBr<sub>4</sub>  
GeO<sub>2</sub>  
GeS  
HF  
H<sub>2</sub>O  
H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>  
H<sub>2</sub>S  
H<sub>2</sub>S<sub>2</sub>  
H<sub>2</sub>Se  
H<sub>2</sub>Te  
HI  
HIO<sub>2</sub>  
Hg  
HgCl<sub>2</sub>  
HgBr<sub>2</sub>  
HgF<sub>2</sub>  
HgI<sub>2</sub>  
HgS  
HoF<sub>3</sub>  
HoCl<sub>3</sub>  
I<sub>2</sub>  
In  
InCl  
InBr  
InI  
In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>  
InTe  
In<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>  
InP  
InAs  
InSb  
Ir  
IrF<sub>6</sub>  
K  
KF  
KCl  
KBr  
KI  
KOH  
K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>  
K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>  
La  
LaCl<sub>3</sub>  
LaBr<sub>3</sub>  
LaF<sub>3</sub>  
LaI<sub>3</sub>  
Li  
LiF

Продолжение приложения 3

2	3	4	5	6	7
—	—	—	—49	—	—
—	—	—	26	2,9±0,5	—
1033	—	—	1116	10,5±2,0	—
—	—	—	615	5,1±1,5	[622]
—	—	—	—83	0,94±0,01	—
—	—	—	0	1,436±0,003	[125]
—170;	0,37; 0,11	[125]	—0,5	2,92±0,1	[64]
—147	—	—	—85,5	0,586±0,01	[125]
—	—	—	—90	1,8±0,3	[198]
—191;	0,31; 0,27	[198]	—66	0,60	[198]
—101	—	—	—49	(1,6)	—
1750	(1,65)	—	2230	(5,75)	—
1700	2,5	—	2810	25,0	—
—	—	—	—39	0,55±0,005	[30, 147]
—	—	—	278	4,65±0,1	[632]
—	—	—	238	4,3±0,1	[713]
—	—	—	645	5,5	[817]
130	0,65±0,1	[124]	250	4,5±0,5	[25]
345	1,0	[198]	825	—	—
1070	—	—	1143	13,46±0,15	[937]
—	—	—	720	7,3	[927]
—	—	—	114	3,77±0,08	[124]
—	—	—	157	0,78±0,02	[147]
120	1,65	—	225	2,2	[907]
—	—	—	275	5,8	[907]
—	—	—	365	5,35±1,1	[907]
390; 830	0,26; 0,96	—	—	—	[854]
—	—	—	695	8,6±0,2	[907]
—	—	—	670	19,5±0,3	[907]
637	0,09	—	1055	15,0±2,5	[907]
—	—	—	942	18,4±2,0	[748]
—	—	—	525	11,8	[748]
—	—	—	2454	(6,3)	—
0,4	—	[1,7]	44	(1,2)	[25]
—	—	—	63,5	0,571±0,005	[147]
—	—	—	857	6,75±0,3	[124]
—	—	—	772	6,35±0,1	[474]
—	—	—	740	6,1±0,1	[474]
—	—	—	685	5,75±0,1	[474]
249	1,51	—	400	2,24±0,3	[817]
—	—	—	901	6,6	[817]
583	2,14±0,2	[124]	1069	8,8±0,2	[364]
868	0,68	—	920	2,03±0,3	—
—	—	—	855	13,0±0,2	[474]
—	—	—	783	13,0±1,0	[474]
—	—	—	1493	12,0±0,2	[937]
—	—	—	778	13,4	[927]
—	—	—	180,5	0,70±0,03	[147, 290]
—	—	—	848	6,4±0,15	[288]

1	2	3	4	5	6	7
LiCl	—	—	—	610	4,75±0,1	[474]
LiBr	—	—	—	550	4,22±0,2	[474]
LiI	—	—	—	469	3,5±0,1	[474]
LiOH	—	—	—	473	5,0±0,1	[326]
Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	575	6,8	[364]	859	(3,05)	[964]
LiH	—	—	—	689	5,4	[817]
Li <sub>2</sub> O	—	—	—	1570	14,0	[902]
Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	350; 410	0,134; 0,535	—	720	10,7	[817]
Li <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	936	0,225	—	1034	12,86	[817]
LiBO <sub>2</sub>	—	—	—	844	8,09	[817]
Li <sub>3</sub> AlF <sub>6</sub>	475; 575; 705	0,5; 0,3; 0,1	—	785	20,6	[817]
Li <sub>2</sub> BeF <sub>4</sub>	—	—	—	472	10,6	[755]
Mg	—	—	—	650	2,1±0,1	[147]
MgF <sub>2</sub>	—	—	—	1263	13,9±0,2	[124]
MgCl <sub>2</sub>	—	—	—	714	10,3±0,3	[124]
MgBr <sub>2</sub>	—	—	—	710	(8,3)	[121]
MgO	—	—	—	2825	18,5	[817]
MgSO <sub>4</sub>	—	—	—	1130	(3,5)	[121]
Mg <sub>3</sub> N <sub>2</sub>	550; 788	0,11; 0,22	[124]	Разл.	—	[817]
Mg <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	—	—	—	1348	29,0	[817]
Mg <sub>3</sub> Sb <sub>2</sub>	930	—	—	1230	36,5±4,0	[817]
Mg <sub>3</sub> Bi <sub>2</sub>	700	—	—	823	25,5±2,5	—
Mg <sub>2</sub> Si	—	—	—	1100	20,5±2,5	—
Mg <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	630; 985	0,16; 0,39	—	1577	18,0±5,0	[817]
Mg <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>	—	—	—	1890	17,0±5,0	[817]
Mg <sub>2</sub> Sn	—	—	—	778	11,5±1,0	[145]
Mg <sub>2</sub> Pb	—	—	—	550	9,4±0,5	[264]
MgTiO <sub>3</sub>	—	—	—	1840	21,6	[817]
MgZn <sub>2</sub>	—	—	—	590	10,2±1,0	[264]
Mn	720; 1090; 1136	0,53; 0,53; 0,43	—	1244	3,5	[99]
MnF <sub>2</sub>	—	—	—	856	5,5	—
MnCl <sub>2</sub>	—	—	—	650	9,0±0,2	[124]
MnO	—	—	—	1875	13,0±1,5	—
Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	1172	5,0±0,3	[124]	1560	—	[854]
MnS	—	—	—	1530	6,25±1,0	—
Mn <sub>3</sub> C	1040	3,6±0,3	[124]	—	—	—
Mn <sub>5</sub> Si <sub>3</sub>	—	—	—	1300	41,4	[769]
MnSi	—	—	—	1275	14,2	[769]
Mn <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>	—	—	—	1345	21,42	[902]
Mo	—	—	—	2620	8,5±0,3	—
MoF <sub>6</sub>	—9	1,96	—	17,5	1,0±0,1	[449; 445] [449]
MoOF <sub>4</sub>	—	—	—	97	1,0±0,1	—
MoCl <sub>5</sub>	—	—	—	194	(8,0)	[25]
MoO <sub>3</sub>	—	—	—	795	11,57	—
N <sub>2</sub>	-237,5	0,0547	[125]	-210	0,172	[125]
NH <sub>3</sub>	—	—	—	-78	1,352±0,01	[125]
Na	—	—	—	97,8	0,63±0,01	[147]
NaF	—	—	—	992	8,0±0,1	[314]
NaCl	—	—	—	801	6,7±0,1	[474]
NaBr	—	—	—	750	6,25±0,1	[474]

1	2	3	4	5	6	7
NaI	—	—	—	660	5,65±0,1	[474]
NaOH	293	1,52±0,08	[289]	320	1,52±0,08	[289]
Na <sub>2</sub> O	750, 970	0,42; 2,85	—	1132	11,4	[817]
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	249, 707	2,58; 0,08	—	884	5,5	[817]
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	450	0,165	—	850	7,09	[817]
Na <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	678; 707	0,1; 0,15	[817]	874	8,5±0,4	[124]
Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	—	—	—	1088	12,5±0,3	[124]
Na <sub>2</sub> TiO <sub>3</sub>	287	0,4±0,1	[124]	1030	16,8±0,4	[124]
Na <sub>2</sub> Ti <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	—	—	—	985	26,2±0,5	[124]
Na <sub>2</sub> Ti <sub>3</sub> O <sub>7</sub>	—	—	—	1128	37,1±0,5	[124]
Na <sub>5</sub> Pb <sub>2</sub>	—	—	—	400	12,0±0,6	[264]
NaPb	—	—	—	368	3,9±0,3	[264]
NaHg <sub>2</sub>	—	—	—	350	6,3±0,4	[264]
Na <sub>2</sub> WO <sub>4</sub>	588	(8,4)	[198]	695	(5,7)	[121]
Na <sub>4</sub> SiO <sub>4</sub>	—	—	—	1120	13,8	[902]
NaBO <sub>2</sub>	—	—	—	966	8,66	[817]
Na <sub>3</sub> AlF <sub>6</sub>	565; 880	1,97; 0,09	—	1012	25,64	[817]
Na <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>	421	2,29±0,15	—	797	5,79±0,2	[926]
Na <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub>	445; 592; 642	5,2; 0,5; 1,98	—	689	5,12	[926]
Nb	—	—	—	2468	7,0±1,0	—
NbF <sub>5</sub>	—	—	—	78	2,9±0,1	[445]
NbCl <sub>5</sub>	—	—	—	205	6,9±1,0	—
NbO <sub>2</sub>	820; 930	0,72	—	1902	15,0	—
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	—	—	—	1512	24,6	—
Nd	862	0,713	—	1024	1,705	[99]
NdF <sub>3</sub>	—	—	—	1377	13,08±0,2	[937]
NdCl <sub>3</sub>	—	—	—	759	11,6	[474]
NdI <sub>3</sub>	574	3,3	—	787	9,9	[927]
NdBrg <sub>3</sub>	—	—	—	684	10,8±0,2	[474]
Ni	c. 358	0,14±0,02	[147]	1455	4,1±0,08	[147]
NiCl <sub>2</sub>	—	—	—	<1030>	18,5±0,4	[41]
NiBr <sub>2</sub>	—	—	—	963	13,0±2,5	—
Ni <sub>3</sub> S <sub>2</sub>	550	—	—	790	(5,8)	[121]
Ni(CO) <sub>4</sub>	—	—	—	—25	3,3±0,01	—
Ni <sub>2</sub> Si	—	—	—	1318	12,0±0,6	[264]
NiSi	—	—	—	992	10,6±0,6	[264]
Ni <sub>3</sub> Sn <sub>2</sub>	—	—	—	1264	27,6±0,8	[264]
NiO·Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	582	0,85±0,1	[17]	—	—	—
NpF <sub>6</sub>	—	—	—	54,4	4,2±0,2	[567]
O <sub>2</sub>	—250; —229	0,0224; 0,178	[125]	—219	0,106	[125]
OsF <sub>6</sub>	—0,4	1,97	[449]	33,4	1,76	[449]
OsO <sub>4</sub>	Белый Желтый	—	—	42	(2,3)	[120]
P <sub>4</sub> (белый)	—	—	—	31	3,41	[907]
PCl <sub>3</sub>	—	—	—	44	0,63	[907]
POCl <sub>3</sub>	—	—	—	—91	1,08±0,2	[120]
P <sub>4</sub> O <sub>6</sub>	—	—	—	2	3,2±0,6	[121]
P <sub>4</sub> O <sub>10</sub>	Орто- ромб.	—	—	24	(3,4)	[121]
—	—	—	—	570	(11,5)	[198]
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	—	—	—	<420>	—	—
P <sub>2</sub> S <sub>5</sub>	—	—	—	43	3,1	[817]
—	—	—	—	287	4,91	[854]

1	2	3	4	5	6	7
Pb	—	—	—	327	1,15±0,03	[288; 147]
PbF <sub>2</sub>	340; 452	0,61; 0,65	—	818	4,16	[817]
PbCl <sub>2</sub>	—	—	—	499	5,5	[939]
PbBr <sub>2</sub>	—	—	—	370	4,96	[817]
PbI <sub>2</sub>	—	—	—	410	3,87	[817]
PbO	489	0,18	—	886	6,57±0,3	[817]
PbS	—	—	—	1119	8,7	[922]
PbSO <sub>4</sub>	866	(4,1)	[198]	1090	(9,6)	[121]
PbSe	—	—	—	1076	11,8	[922]
PbTe	—	—	—	920	13,7	[922]
Pb <sub>3</sub> SiO <sub>6</sub>	—	—	—	[725]	25,9±3,0	[902]
Pb <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>	—	—	—	743	12,8±3,0	[902]
PbSiO <sub>3</sub>	—	—	—	764	8,25±2,0	[902]
PbTiO	c. 490	1,15±0,1	[226]	—	—	—
Pd	—	—	—	1552	4,0±0,1	—
PdCl <sub>2</sub>	—	—	—	679	4,4±2,0	—
Pr	789	—	—	935	2,7±0,5	[121]
PrCl <sub>3</sub>	—	—	—	786	12,1±0,2	[474]
PrBr <sub>3</sub>	—	—	—	693	11,3±0,2	[474]
PrI <sub>3</sub>	—	—	—	738	12,5±0,4	[474]
Pt	—	—	—	1769	5,3±0,3	—
Pu	122; 205; 318; 451; 476	0,80; 0,15; 0,13 0,02; 0,44	[595]	640	0,67±0,03	[595]
PuF <sub>8</sub>	—	—	—	1426	7,9±1,0	[185]
PuF <sub>6</sub>	—	—	—	52	4,45	[755]
PuCl <sub>4</sub>	—	—	—	760	15,2±1,5	[185]
PuBr <sub>3</sub>	—	—	—	681	14,0±1,5	[185]
PuI <sub>3</sub>	—	—	—	777	12,0	[755]
Rb	—	—	—	39	0,525±0,01	[147]
RbF	—	—	—	775	5,5±0,4	[929]
RbCl	—	—	—	715	(4,4)	[25]
RbBr	—	—	—	680	(3,7)	[25]
RbI	—	—	—	640	(3,0)	[25]
Rc	—	—	—	3180	8,0±1,0	[410]
ReF <sub>6</sub>	—3	2,1	—	19	1,0±0,1	—
ReF <sub>5</sub>	—	—	—	48	1,8±0,2	[566]
ReOF <sub>4</sub>	—	—	—	108	3,25	[449]
ReOF <sub>3</sub>	30	1,34	—	41	1,2	[449]
Re <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	—	—	—	296	(15,3)	[120]
S	95,5	—	—	296	(15,3)	[120]
SO <sub>2</sub>	—	0,096	[124]	119	0,40±0,03	[198]
(SO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	—	—	—	-75,5	1,77±0,03	[125]
(SO <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	—	—	—	17	0,5	—
(SO <sub>2</sub> ) <sub>4</sub>	—	—	—	32,5	2,5	—
Sb <sub>2</sub>	—	—	—	(62)	6,1	—
Sb <sub>4</sub>	—	—	—	630,5	9,5±0,2	[147]
SbCl <sub>5</sub>	—	—	—	630,5	19,0±0,4	[147]
SbCl <sub>3</sub>	—	—	—	73	3,1±0,3	[121]
SbBr <sub>3</sub>	—	—	—	3	2,4±0,3	[25]
SbI <sub>3</sub>	—	—	—	97	3,5±0,3	[25]
SbF <sub>3</sub>	—	—	—	170	4,2±0,6	—
—	—	—	—	291	5,1±0,6	—



1	2	3	4	5	6	7
Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—	—	—	656	13,1	[907]
Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	26	0,013	—	550	11,45	[854]
Sb <sub>2</sub> Se <sub>3</sub>	—	—	—	615	12,85±0,5	[854]
Sb <sub>2</sub> Te <sub>3</sub>	—	—	—	619	23,65±0,4	[854]
Sc	1334	0,5	—	1538	(4,0)	—
ScCl <sub>3</sub>	—	—	—	967	16,1	[927]
Se	106	0,0	—	220	1,4±0,2	[854]
SeF <sub>6</sub>	—	—	—	—35	2,0±0,3	[25]
Si	—	—	—	1410	12,1±0,4	[391]
SiH <sub>4</sub>	—210	0,147	[125]	—185	0,16±0,01	[125]
SiCl <sub>4</sub>	—	—	—	—70	1,85±0,1	[125]
SiI <sub>4</sub>	—	—	—	122	3,5±0,7	—
SiO <sub>2</sub>	574; 806	0,175; 0,6	—	1722	2,6±0,8	[902]
Sm	917	0,74	[624]	1072	2,13±0,1	[624]
Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	922	0,25	[587]	—	—	—
Sn	13	0,50±0,03	[147]	232	1,69±0,03	[147]
SnCl <sub>4</sub>	—	—	—	—34	2,2±0,3	[125]
SnBr <sub>2</sub>	—	—	—	232	(1,72)	[121]
SnBr <sub>4</sub>	—	—	—	30	2,85±0,5	[218]
SnI <sub>4</sub>	—	—	—	145	4,6±0,2	[25]
SnCl <sub>2</sub>	—	—	—	247	(3,47)	[936]
SnI <sub>2</sub>	—	—	—	320	4,5	[936]
SnS	602	0,16	—	881	7,55±0,2	[934]
SnTe	—	—	—	806	10,8	[922]
SnO <sub>2</sub>	410; 540	(0,45); (0,30)	[198]	—	—	—
Sr	589	0,20	—	770	2,4	[99]
SrF <sub>2</sub>	—	—	—	1477	7,09±0,15	[817]
SrCl <sub>2</sub>	729	0,65	—	875	3,65±0,2	[531]
SrBr <sub>2</sub>	645	(2,9)	—	657	2,5±0,3	[474]
SrI <sub>2</sub>	—	—	—	538	4,7±0,2	[474]
SrO	—	—	—	2460	16,7±2,0	—
SrCO <sub>3</sub>	924	(4,7)	[154]	—	—	[923]
SrAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	659	0,46	—	—	—	—
Ta	—	—	—	3015	5,9±0,7	—
TaF <sub>5</sub>	—	—	—	97	4,5	[755]
TaCl <sub>5</sub>	—	—	—	216	7,4±0,8	[755]
TaBr <sub>5</sub>	—	—	—	269	10,9±0,5	—
TaI <sub>5</sub>	—	—	—	496	(1,1)	[755]
Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	—	—	—	1900	36,12	[755]
TbCl <sub>3</sub>	—	—	—	782	4,65	[927]
Tc <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	510	3,4	—	119	11,5±1,7	—
Te <sub>2</sub>	—	—	—	450	8,36±0,3	[147]
TeF <sub>3</sub>	—	—	—	130	6,35±1,0	[110]
TeF <sub>6</sub>	—74	0,5	[198]	—38	2,1±0,4	[198]
TeCl <sub>4</sub>	—	—	—	224	4,5±0,1	[124]
TeO <sub>2</sub>	—	—	—	773	6,95±0,2	—
Th	—	—	—	773	3,33	[755]
ThF <sub>4</sub>	1360	0,86	—	1750	10,5	[755]
ThCl <sub>4</sub>	—	—	—	1110	10,5	[755]
ThBr <sub>4</sub>	—	—	—	770	10,5	[755]
ThI <sub>4</sub>	420	1,0	—	679	13,0	[755]
ThC <sub>1,94</sub>	1430; 1490	0,5; 2,5	—	566	11,5	[755]

1	2	3	4	5	6	7
Ti	882	0,80±0,07	[408]	1667	3,5±0,5	—
TiCl <sub>4</sub>	—	—	—	—25	2,24±0,1	[125]
TiBr <sub>4</sub>	—	—	—	38	3,1±0,2	[197]
TiO	991	0,82±0,2	[124]	2020	14,0±2,0	(Ag)
TiI <sub>4</sub>	106	2,37	—	155	4,74	[817] (Ag)
Ti <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	200	0,215	—	1839	26,4	[817] (Al)
TiO <sub>2</sub>	—	—	—	1870	16,0	[902] (Al)
Tl	234	0,09±0,01	[147]	304	1,03±0,03	[147] (As)
TlCl	—	—	—	429	3,8±0,3	[463] (Au)
TlBr	—	—	—	460	3,9±0,2	[463] (Au)
TlF	83	0,08	—	322	3,32	[463] (B)
TlI	178	0,22	—	442	3,52±0,1	[907] (B) жидк.
Tl <sub>2</sub> O	—	—	—	579	7,24±0,2	[907] (B) аморф.
Tl <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	430	~0	—	632	5,5±0,5	[364] (Ba) α
U	668; 775	0,70; 1,15	[124]	1130	3,0±0,7	— (Ba) β
UF <sub>4</sub>	—	—	—	1036	10,2	[399] (Be) α
UF <sub>6</sub>	—	—	—	(64)	4,59±0,05	[160; 179] (Be) β
UCl <sub>4</sub>	—	—	—	590	10,7	[399] (Be)
UBr <sub>4</sub>	—	—	—	519	13,2	[399] (Bi)
UI <sub>4</sub>	—	—	—	506	16,9±1,8	[399] (Bi)
UF <sub>6</sub>	—	—	—	1200	16,2±0,9	— (Bi)
V	—	—	—	1902	4,0±0,6	— (Bi <sub>2</sub> )
VO <sub>2</sub>	72	1,03±0,2	[124]	[1360]	13,6±0,3	[124] (Br)
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	—	—	—	670	15,6±0,4	[124] (Br <sub>2</sub> )
W	—	—	—	3410	(8,4)	[23] (C) граф
WF <sub>6</sub>	-8,2	1,4	[198]	1	0,42±0,1	[449] (C) алм
WCl <sub>5</sub>	—	—	—	240	(4,2)	— (Ca) α
WCl <sub>6</sub>	230	1,73	—	281	1,54	[236] (Ca) β
WCl <sub>6</sub>	177; 230	1,0; 3,77	—	282	1,6	[817] (Cd)
WO <sub>3</sub>	780	—	—	1472	17,55	[817] (Cd)
WOF <sub>4</sub>	—	—	—	105	2,26	[449] (Co)
Y	1485	1,2	[437]	1530	2,75±0,1	[437] (Ce) α
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1057	0,31	[587]	2439	—	— (Ce) β
YF <sub>3</sub>	1077	7,75±0,2	—	1155	6,7±0,2	[937] (Ce)
YCl <sub>3</sub>	—	—	—	—	—	— (Cl <sub>2</sub> )
Zn	—	—	—	721	7,5	[927] (Co) α
ZnF <sub>2</sub>	—	—	—	419,5	1,74±0,03	[147] (Co) β
ZnCl <sub>2</sub>	—	—	—	875	10,0±3,0	[907] (Co)
ZnBr <sub>2</sub>	—	—	—	318	2,45±0,2	[463] (Cr)
ZnS	1020	(3,2)	—	402	3,74±0,2	[463] (Cr)
Zn <sub>3</sub> Sb <sub>2</sub>	405; 455	—	—	—	—	— (Cs)
ZnSb	—	—	—	565	(22,0)	[264] (Cu)
Zr	—	—	—	549	7,35	[99] (Cu)
ZrO <sub>2</sub>	852 1175; 2295	0,9±0,1 1,42	[132]	1857	4,6±0,7	— (Fe) <sub>2</sub>
ZrCl <sub>4</sub>	—	—	—	2680	20,8	[902] (Fe) α, δ
—	—	—	—	(437)	9,0±2,5	[584] (Fe) γ
—	—	—	—	—	—	— (Ga)

ложение 4. Теплоемкости, кал/(моль·К), элементов:  
 $c_p = a + bT + cT^{-2} + dT^2$

Коэффициент				ΔT, К	Литера- тура
a	b · 10 <sup>3</sup>	c · 10 <sup>-5</sup>	d · 10 <sup>4</sup>		
2	3	4	5	6	7
5,09	2,04	0,36	—	298—T <sub>пл</sub>	[124]
7,30	—	—	—	T <sub>пл</sub> —1600	[124]
4,94	2,96	—	—	298—T <sub>пл</sub>	[124]
7,6	—	—	—	T <sub>пл</sub> —2400	[99]
5,54	1,32	—	—	298—T <sub>субл</sub>	[124]
5,66	1,24	—	—	298—T <sub>пл</sub>	[124]
7,0	—	—	—	T <sub>пл</sub> —1600	[124]
4,735	1,38	-2,20	—	298—1700	[944]
7,50	—	—	—	T <sub>пл</sub> —3500	[99]
3,835	2,39	-1,50	—	298—1240	[644]
—	—	—	—	—	—
-1,36	19,2	—	—	673—T <sub>пл</sub>	[148]
11,5	—	—	—	T <sub>пл</sub> —1125	[148]
5,07	1,36	-1,405	0,23	298—1527	[755]
7,70	—	—	—	1527—T <sub>пл</sub>	[755]
7,04	—	—	—	T <sub>пл</sub> —2800	[755]
4,97	—	—	—	298—1900	[755]
4,53	0,14	6,51	—	1900—3000	[755]
4,49	5,40	—	—	298—T <sub>пл</sub>	[124]
4,78	1,47	5,05	—	T <sub>пл</sub> —820	[99]
—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—
4,75	0,356	0,10	—	298—2000	[817]
8,93	0,11	-0,31	—	298—2000	[817]
0,026	9,307	-0,354	-4,155	298—1100	[817]
5,841	0,104	-7,559	—	1100—4000	[817]
2,18	3,16	-1,48	—	298—1200	[124]
6,064	-1,736	—	5,67	298—720	[99]
-0,086	9,86	—	—	720—T <sub>пл</sub>	[99]
7,00	—	—	—	T <sub>пл</sub> —1757	[99]
5,31	2,94	—	—	298—T <sub>пл</sub>	[124]
7,10	—	—	—	T <sub>пл</sub> —1100	[124]
5,613	2,485	—	0,97	298—999	[99]
8,99	—	—	—	999—T <sub>пл</sub>	[99]
9,01	—	—	—	T <sub>пл</sub> —1500	[99]
8,82	0,06	-0,68	—	298—3000	[124]
5,11	3,42	-0,21	—	440—650	[124]
3,30	5,86	—	—	718—1400	[124]
9,65	—	—	—	T <sub>пл</sub> —1900	[258]
5,84	2,36	-0,88	—	298—T <sub>пл</sub>	[124]
9,40	—	—	—	T <sub>пл</sub> —	[124]
7,62	—	—	—	T <sub>пл</sub> —330	[360]
5,41	1,50	—	—	298—T <sub>пл</sub>	[124]
7,50	—	—	—	T <sub>пл</sub> —1600	[124]
8,29	0,44	-0,80	—	298—2000	[124]
8,873	1,474	—	—	298—1809	[925]
5,85	2,02	—	—	1187—1674	[925]
10,0	—	—	—	T <sub>пл</sub> —1873	[124]
6,236	—	—	—	300	[749]

1	2	3	4	5	6	7
{Ga}	6,30	—	0,30	—	$T_{пл} - 1200$	[99]
{Ge}	5,16	1,40	—	—	$298 - T_{пл}$	[99]
{Ge}	6,60	—	—	—	$T_{пл} - 1600$	[99]
(H <sub>2</sub> )	6,52	0,78	0,12	—	$298 - 3000$	[124]
{Hi} <sub>α</sub>	5,607	1,82	—	—	$298 - 1000$	[515]
{Hg}	7,26	-2,74	—	2,427	$298 - 630$	[99]
(Hg)	6,61	—	—	—	$298 - T_{кип}$	[124]
(I)	4,874	0,096	0,067	—	$298 - 2000$	[817]
(I <sub>2</sub> )	8,94	0,136	-0,15	—	$298 - 2000$	[817]
{In}	5,81	2,50	—	—	$298 - T_{пл}$	[124]
{In}	7,24	-0,33	—	—	$T_{пл} - 800$	[99]
{Ir}	5,56	1,42	—	—	$298 - 1800$	[124]
{K}	6,04	3,12	—	—	$298 - T_{пл}$	[124]
{K}	8,886	-4,57	—	2,940	$T_{пл} - 1037$	[817]
{La}	6,17	1,60	—	—	$298 - 800$	[124]
{Li}	3,33	8,21	—	—	$298 - T_{пл}$	[99]
{Li}	5,85	1,31	2,07	-0,467	$T_{пл} - 1200$	[99]
{Mg}	5,33	2,45	-0,103	—	$298 - T_{пл}$	[148]
{Mg}	7,80	—	—	—	$T_{пл} - 1150$	[99]
{Mn} <sub>α</sub>	5,70	3,38	-0,375	—	$298 - 990$	[944]
{Mn} <sub>β</sub>	8,33	0,66	—	—	$990 - 1360$	[944]
{Mn} <sub>γ</sub>	6,03	3,56	-0,443	—	$298 - 1410$	[944]
{Mn} <sub>δ</sub>	11,10	—	—	—	$1410 - 1517$	[944]
{Mn}	11,0	—	—	—	$T_{пл} - T_{кип}$	[944]
{Mo}	—	—	—	—	—	—
{Mo}	—	—	—	—	—	—
(N <sub>2</sub> )	6,66	1,02	—	—	—	—
{Na}	19,71	-88,27	—	150,0	$298 - 2500$	[124]
{Na}	8,965	-4,594	—	2,543	$298 - T_{пл}$	[99]
{Nb}	—	—	—	—	$T_{пл} - 1200$	[99]
{Nb}	—	—	—	—	—	—
{Nd} <sub>α</sub>	3,503	6,434	1,07	—	—	—
{Nd} <sub>β</sub>	10,65	—	—	—	$298 - 1128$	[944]
{Nd}	11,66	—	—	—	$1128 - T_{пл}$	[944]
{Ni}	4,06	7,04	—	—	$T_{пл} - 1400$	[944]
{Ni}	6,00	1,80	—	—	$298 - 633$	[124]
{Ni}	9,20	—	—	—	$633 - T_{пл}$	[124]
(O <sub>2</sub> )	7,16	1,0	-0,40	—	$T_{пл} - 2000$	[124]
{Os}	5,63	0,92	—	—	$298 - 3000$	[124]
{P} <sub>белый</sub>	4,57	3,78	—	—	$298 - 2000$	[944]
{P} <sub>красн</sub>	4,05	3,56	—	—	$298 - 317$	[817]
{P}	6,29	—	—	—	$298 - 870$	[817]
(P <sub>2</sub> )	8,675	0,19	-0,995	—	$317 - 870$	[817]
(P <sub>4</sub> )	19,56	0,16	-3,21	—	$298 - 2000$	[817]
{Pb}	5,63	2,33	—	—	$298 - 2000$	[817]
{Pb}	7,75	-0,74	—	—	$298 - T_{пл}$	[288]
{Pr} <sub>α</sub>	6,21	0,3	—	—	$T_{пл} - 1200$	[288]
{Pr} <sub>β</sub>	9,19	—	—	3,11	$298 - 1068$	[99]
{Pr}	10,27	—	—	—	$1068 - T_{пл}$	[99]
{Pt}	—	—	—	—	$T_{пл} - 1500$	[99]
{Pu} <sub>α</sub>	5,91	5,8	—	—	—	—
{Pu} <sub>β</sub>	5,21	7,05	—	—	$298 - 395$	[99]
{Pu} <sub>γ</sub>	2,98	11,1	—	—	$395 - 480$	[99]
					$480 - 588$	[99]

1	2
	9,00
{Pu} <sub>δ</sub>	8,40
{Pu} <sub>ε</sub>	7,27
(Rb)	5,66
{Re}	5,49
(Rh)	5,28
{Ru}	107,5
{S}	5,40
(S)	8,72
(S <sub>2</sub> )	31,49
{Se}	5,51
{Sb}	7,50
{Sb}	8,935
{Sb <sub>2</sub> }	19,85
{Sb <sub>4</sub> }	6,02
{Sc} <sub>α</sub>	10,57
{Sc} <sub>β</sub>	4,275
{Se} <sub>гекс</sub>	8,4
{Se}	5,13
(Se <sub>2</sub> )	10,66
{Si}	5,72
{Si}	6,12
(Sm)	12,57
{Sn} <sub>белое</sub>	5,16
{Sn}	8,29
{Ta}	6,65
{Ta}	10,0
{Te}	4,58
{Te}	9,0
{Th} <sub>α</sub>	6,09
{Th} <sub>β</sub>	3,75
{Th}	11,0
{Ti} <sub>α</sub>	5,28
{Ti} <sub>β</sub>	4,74
{Ti} <sub>αβ</sub>	3,74
{Ti}	5,00
{Ti}	7,2
{U} <sub>α</sub>	2,61
{U} <sub>β</sub>	10,0
{U} <sub>γ</sub>	9,1
{V}	4,90
{V}	11,35
{W}	—
{Y} <sub>α</sub>	5,72
{Y} <sub>β</sub>	8,37
{Y}	9,51
{Zn}	5,35
{Zn}	7,50
{Zr} <sub>α</sub>	5,25
{Zr} <sub>β</sub>	5,55

Продолжение приложения 4

3	4	5	6	7
—	—	—	588—753	[99]
—	—	—	753—913	[99]
—	—	—	298— $T_{пл}$	[124]
1,3	—	—	298—2000	[99]
2,06	—	—	298—1900	[124]
1,1	—	0,3	298—2000	[99]
-229,4	-49,92	145,1	388—718	[944]
5,50	—	—	$T_{пл}$ — $T_{кип}$	[124]
0,16	-0,90	—	298—3000	[854]
0,16	-4,11	—	298—2000	[854]
1,74	—	—	298— $T_{пл}$	[124]
—	—	—	$T_{пл}$ —1300	[124]
—	-0,22	—	298—2000	[99]
—	-0,44	—	298—2000	[99]
0,16	—	1,28	298—1608	[99]
—	—	—	1608—1812	[99]
6,0	—	—	298— $T_{пл}$	[854]
—	—	—	$T_{пл}$ —800	[854]
0,36	-0,22	—	298—2000	[854]
-0,635	-0,598	—	298—2000	[854]
0,59	-0,99	—	$T_{пл}$ —1873	[124]
—	—	—	$T_{пл}$ —1873	[391]
—	—	—	$T_{пл}$ —1398	[629]
—	—	—	298— $T_{пл}$	[99]
4,34	—	—	510—810	[99]
-2,2	—	—	298—3250	[755]
-0,52	-0,45	+0,47	3250—4000	[755]
—	—	—	273— $T_{пл}$	[148]
5,25	—	—	$T_{пл}$ —873	[148]
—	—	—	298—1633	[755]
1,87	-0,122	—	1633— $T_{пл}$	[755]
2,86	—	—	$T_{пл}$ —3000	[755]
—	—	—	298—1155	[944]
2,4	—	—	1155— $T_{пл}$	[944]
1,90	—	—	298—507	[944]
6,04	+0,67	—	507— $T_{пл}$	[944]
5,00	—	—	$T_{пл}$ —1760	[944]
—	—	—	298—941	[399]
8,95	+1,17	—	941—1048	[399]
—	—	—	1048—1405	[399]
—	—	—	298— $T_{пл}$	[99]
2,58	+0,2	—	$T_{пл}$ —2600	[941]
—	—	—	—	—
—	—	—	298—1752	[99]
1,805	+0,08	—	1752— $T_{пл}$	[99]
—	—	—	$T_{пл}$ —2360	[904]
—	—	—	298— $T_{пл}$	[124]
2,40	—	—	$T_{пл}$ —1200	[124]
—	—	—	298—1135	[817]
2,78	—	—	1135— $T_{пл}$	[817]
1,11	—	—	—	—

Приложение 5. Теплоемкости соединений:  $C_p = a + bT + cT^{-2}$

Вещество	Коэффициент, кал/(К·моль)			$\Delta T$ , К	Литература
	$a$	$b \cdot 10^3$	$c \cdot 10^{-5}$		
1	2	3	4	5	6
{AgCl}	14,88	1,0	-2,70	298— $T_{пл}$	[124]
{AgCl}	16,0	—	—	$T_{пл}$ —900	[124]
{AgBr}	7,93	15,40	—	298— $T_{пл}$	[124]
{AgBr}	14,9	—	—	$T_{пл}$ —900	[124]
{AgI} $_{\alpha}$	5,82	24,10	—	298—423	[124]
{AgI} $_{\beta}$	13,5	—	—	423—600	[124]
{Ag <sub>2</sub> O}	14,18	9,75	-10,0	298—500	[128]
{Ag <sub>2</sub> S} $_{\alpha}$	10,13	26,40	—	298—452	[124]
{Ag <sub>2</sub> S} $_{\beta}$	21,64	—	—	452—850	[124]
{Ag <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> }	23,1	27,9	—	298— $T_{пл}$	[124]
{Ag <sub>2</sub> Se} $_{\alpha}$	22,29	0,39	-4,00	298—406	[854]
{Ag <sub>2</sub> Se} $_{\beta}$	20,4	—	—	406—698	[124]
{Ag <sub>2</sub> Sb}	19,53	16,0	—	298—700	[124]
{AgNO <sub>3</sub> } $_{\alpha}$	8,76	45,2	—	298—433	[124]
{AgNO <sub>3</sub> } $_{\beta}$	25,5	—	—	433—483	[124]
{AgNO <sub>3</sub> }	30,6	—	—	483—600	[124]
{Ag <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> }	18,97	25,85	—	298—450	[138]
{Ag <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub> }	31,6	16,0	-2,13	298—500	[817]
{AlF}	8,9	—	-1,45	298—2000	[77]
{AlF <sub>3</sub> } $_{\alpha}$	17,27	10,96	-2,30	298—727	[314]
{AlF <sub>3</sub> } $_{\beta}$	20,93	3,0	—	727—1400	[314]
{AlCl}	9,0	—	-0,68	298—2000	[77]
{AlCl <sub>3</sub> }	13,25	28,00	—	273— $T_{пл}$	[124]
{AlCl <sub>3</sub> }	31,2	—	—	$T_{пл}$ —500	[124]
{AlBr}	19,8	—	-2,64	298—1800	[77, 255]
{AlBr <sub>3</sub> }	8,905	0,14	-0,39	298—3000	[817]
{AlBr <sub>3</sub> }	29,5	—	—	$T_{пл}$ —500	[124]
{Al <sub>2</sub> Br <sub>6</sub> }	29,87	—	—	370—550	[817]
{AlB <sub>12</sub> }	43,5	0,1	-3,12	298—2000	[817]
{AlI <sub>3</sub> }	50,5	27,5	-20,4	298— $T_{пл}$	—
{AlI <sub>3</sub> }	26,88	22,66	—	298— $T_{пл}$	[124]
{Al <sub>2</sub> O}	29,0	—	—	$T_{пл}$ —500	[124]
{AlO}	13,18	0,373	-2,21	298—2000	[944]
{Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> }	8,45	0,334	-1,10	298—2000	[944]
{Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> }	25,48	4,25	-6,82	298—1800	[480, 129]
{Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·3H <sub>2</sub> O}	17,30	91,2	—	298—425	[124]
{AlOF}	14,26	0,30	-3,27	298—2500	[817]
{AlOCl}	14,04	0,83	-2,08 *1	298—2500	[817]
{Al <sub>2</sub> S <sub>3</sub> }	24,42	8,62	—	298—1370	—
{Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> }	37,5	—	—	1370—1800	—
{AlN}	87,55	14,96	-26,68	298—1100	[124]
{Al <sub>4</sub> C <sub>3</sub> }	8,22	4,05	-2,00	298—1500	—
{Al <sub>2</sub> SiO <sub>5</sub> }	36,97	6,866	-10,02	298—1800	[942]
{Al <sub>2</sub> SiO <sub>5</sub> }	41,50	6,24	-13,85 *2	298—1600 *3	[902]
{Al <sub>2</sub> SiO <sub>5</sub> }	42,54	5,71	-13,85 *2	298—1500	[902]
{Al <sub>2</sub> SiO <sub>5</sub> }	40,57	6,87	-12,15	298—1500	[902]
{Al <sub>6</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>13</sub> }	55,83	151,5	-13,35 *6	298—600 *8	[902]
{Al <sub>2</sub> TiO <sub>6</sub> }	120,38	8,39	-55,0 *7	600—2123 *8	[902]
{Al <sub>2</sub> TiO <sub>6</sub> }	43,63	5,30	-11,21	298—1800	[280]

1	2
{AsF <sub>3</sub> }	30,3
{AsF <sub>3</sub> }	18,8
{AsF <sub>5</sub> }	31,3
{AsCl <sub>3</sub> }	31,9
{AsCl <sub>3</sub> }	19,62
{As <sub>2</sub> O <sub>3</sub> }	14,3
{As <sub>2</sub> O <sub>3</sub> }	10,15
{As <sub>2</sub> S <sub>3</sub> }	25,25
{As <sub>2</sub> Te <sub>3</sub> }	23,0
{AuSb <sub>2</sub> }	17,12
{AuSn}	11,13
{AuSn}	14,5
{AuZn}	11,51
{AuZn}	13,6
{AuZn}	12,44
{BF <sub>3</sub> }	16,86
{BCl <sub>3</sub> }	17,83
{BBr <sub>3</sub> }	13,63
{B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> }	30,50
{B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> }	8,10
{BN} *10	5,25
{BP}	22,99
{B <sub>4</sub> C}	19,44
{H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> }	20,75
{BaF <sub>2</sub> }	22,5
{BaF <sub>2</sub> }	22,20
{BaCl <sub>2</sub> } $_{\alpha}$	26,61
{BaCl <sub>2</sub> } $_{\beta}$	24,96
{BaCl <sub>2</sub> }	15,96
{BaBr <sub>2</sub> }	31,00
{BaBr <sub>2</sub> }	12,74
{BaO}	17,5
{Ba(OH) <sub>2</sub> }	33,80
{BaSO <sub>4</sub> }	30,05
{Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> }	17,6
{BaC <sub>2</sub> }	20,77
{BaCO <sub>3</sub> } $_{\alpha}$	37,0
{BaCO <sub>3</sub> } $_{\beta}$	39,0
{BaCO <sub>3</sub> } $_{\gamma}$	29,16
{BaSiO <sub>3</sub> }	34,25
{BaAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> } $_{\alpha}$	33,03
{BaAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> } $_{\beta}$	32,33
{BaMoO <sub>4</sub> }	29,04
{BaUO <sub>4</sub> }	29,03
{BaTiO <sub>2</sub> }	43,00
{Ba <sub>2</sub> TiO <sub>4</sub> }	12,23
{BeF <sub>2</sub> }	14,78
{BeF <sub>2</sub> } $_{\alpha}$	15,56
{BeF <sub>2</sub> } $_{\beta}$	1,24
{BeF <sub>2</sub> }	13,81
{BeCl <sub>2</sub> }	13,89
{BeCl <sub>2</sub> } $_{\alpha}$	18,31

Продолжение приложения 5

3	4	5	6
—	—	298— $T_{\text{КНП}}$	[125]
—	—2,66	298—1000	[124]
—	—7,1	298—2500	[124]
—	—	298—371	[124]
0,24	—1,42	298—1000	[124]
42,0	—	298— $T_{\text{ПЛ}}$	[380]
59,0	—	298—550	—
8,71	—	298— $T_{\text{ПЛ}}$	—
25,0	—	298— $T_{\text{ПЛ}}$	[763]
4,64	—	298—628	[124]
3,8	—	298— $T_{\text{ПЛ}}$	[99]
—	—	$T_{\text{ПЛ}}$ —910	[146]
3,56	—	298— $T_{\text{ПЛ}}$	[124]
—	—	$T_{\text{ПЛ}}$ —1200	[124]
6,70	—2,12	298—1000	[124]
2,86	—2,44	298—1000	[124]
2,04	—1,95	298—1000	[124]
17,45	—3,36	298— $T_{\text{ПЛ}}$	[128]
—	—	$T_{\text{ПЛ}}$ —1800	[124]
3,52	—5,51	298—1200	[572]
6,7	—	298—1100	—
5,40	—10,72	298—1373	[124]
—	—	298	[106]
0,9	—3,6	298— $T_{\text{ПЛ}}$	—
—	—	$T_{\text{ПЛ}}$ —1900	—
0,76	—4,0	298—1198	[531, 198]
—	—	1198— $T_{\text{ПЛ}}$	[531]
—	—	$T_{\text{ПЛ}}$ —1339	[531]
6,22	—	487—1126	[531]
—	—	1126—1237	[531]
1,04	—1,984	298—1270	[154]
13,5	—	298—750	—
—	—8,43	298—1300	[124]
35,7	—4,01	298—850	[124]
0,9	—2,31	298—1500	—
11,70	—2,86	298—1040	[154]
—	—	1079—1040	[154]
—	—	1241—	[154]
1,70	—7,46	298—1300	[902]
17,66	—10,97	298—600	[923]
7,56	—	600—1630	[923]
6,80	—6,00	298—1700	—
9,62	—	298—1084	[842]
2,04	—4,58	298—1800	[43]
1,60	—6,96	298—1800	[43]
2,02	—1,59	298—1000	[755]
0,04	—7,83	1000—3000	[755]
5,15	—4,20	298—500	[755]
18,59	+13,14	500—823	[755]
7,105	—4,51	823—1500	[755]
0,83	—1,67 *11	298—3000	[755]
2,95	—3,29	298—688	[755]

1	2	3	4	5	6
$\langle \text{BeCl}_2 \rangle_\beta$	15,69	4,99	-2,01	298-676	[755]
$\{\text{BeCl}_2\}$	29,02	—	—	688-805	[755]
$\langle \text{BeO} \rangle$	9,94	2,44	-4,15 *12	298-2835	[755]
$\langle \text{Be}(\text{OH})_2 \rangle_\beta$	4,56	36,75	-0,1	298-450	[817]
$\langle \text{BeS} \rangle$	9,97	1,94	-2,30	298-1800	[755]
$\langle \text{BeSO}_4 \rangle_\alpha$	26,96	-2,21	-6,62 *13	298-863	[755]
$\langle \text{BeSO}_4 \rangle_\beta$	38,73	—	—	863-908	[755]
$\langle \text{BeSO}_4 \rangle_\gamma$	69,32	-12,56	-171,51 *14	908-1500	[755]
$\langle \text{Be}_3\text{N}_2 \rangle$	12,89	24,75	-4,22	298-430	[755]
$\langle \text{Be}_2\text{C} \rangle$	27,37	3,60	-14,23	430-1200	[755]
$\langle \text{Be}_2\text{SiO}_4 \rangle$	29,65	18,77	-10,84 *15	298-1833	[755]
$\langle \text{BeAl}_2\text{O}_4 \rangle$	29,26	22,62	-8,93 *16	298-1200	[755]
	37,58	4,10	—	1200-2143	[755]
$\langle \text{BeAl}_6\text{O}_{1n} \rangle$	88,45	18,57	-27,75 *17	298-2150	[755]
	9,17	10,76	-2,01 *18	298-2400	[817]
$\langle \text{BiI}_3 \rangle$	9,55	26,3	0,71	298-682	[924]
$\langle \text{BiI}_3 \rangle$	37,7	—	—	682-819	[924]
$\langle \text{Bi}_2\text{O}_3 \rangle_\alpha$	24,74	8,00	—	298-800	[124]
$\langle \text{Bi}_2\text{O}_3 \rangle_\beta$	35,0	—	—	978-1097	—
$\langle \text{Bi}_2\text{S}_3 \rangle$	26,25	9,8	—	298-1050	—
$\langle \text{Bi}_3\text{Te}_3 \rangle$	36,0	13,5	-3,12	373- $T_{\text{пл}}$	[443]
$\langle \text{CH}_4 \rangle$	5,65	11,44	-0,46	298-1500	[124]
$\langle \text{C}_2\text{H}_2 \rangle$	10,43	7,565	-1,794 *19	298-2000	[944]
$\langle \text{CF}_4 \rangle$	25,18	0,31	-23,04 *20	298-2000	[944]
$\langle \text{CCl}_4 \rangle$	24,90	0,48	-4,74	298-2000	[817]
$\langle \text{CCl}_4 \rangle$	32,0	—	—	298- $T_{\text{кип}}$	[120]
$\langle \text{CBr}_4 \rangle_\alpha$	31,7	—	—	295-320	[387]
$\langle \text{CBr}_4 \rangle_\beta$	33,0	—	—	320- $T_{\text{пл}}$	[387]
$\langle \text{CBr}_4 \rangle$	36,7	—	—	$T_{\text{пл}}$ -450	[124]
$\langle \text{CBr}_4 \rangle$	25,03	0,60	-3,03	298-1000	[124]
$\langle \text{CO} \rangle$	6,79	0,98	-0,11	298-2500	[124]
$\langle \text{CO}_2 \rangle$	10,55	2,16	-2,04	298-2500	[124]
$\langle \text{COS} \rangle$	11,33	2,18	-1,83	298-1800	[124]
$\langle \text{CS}_2 \rangle$	18,4	—	—	298- $T_{\text{кип}}$	[124]
$\langle \text{CS}_2 \rangle$	12,45	1,60	-1,80	298-1800	[124]
$\langle \text{CaH}_2 \rangle$	7,1	5,85	—	298-1053	—
$\langle \text{CaH} \rangle$	7,68	0,74	-0,70	298-2000	[124]
$\langle \text{CaF}_2 \rangle_\alpha$	14,30	7,28	0,47	298-1424	[124]
$\langle \text{CaF}_2 \rangle_\beta$	25,81	2,50	—	1424- $T_{\text{пл}}$	[124]
$\langle \text{CaF}_3 \rangle$	23,90	—	—	$T_{\text{пл}}$ -1800	[124]
$\langle \text{CaCl}_2 \rangle$	17,18	3,04	-0,60	600- $T_{\text{пл}}$	[124]
$\langle \text{CaCl}_2 \rangle$	24,70	—	—	$T_{\text{пл}}$ -1700	[124]
$\langle \text{CaBr}_2 \rangle$	13,96	7,86	—	434- $T_{\text{пл}}$	[531]
$\langle \text{CaBr}_2 \rangle$	27,38	—	—	$T_{\text{пл}}$ -1123	[531]
$\langle \text{CaO} \rangle$	11,86	1,08	-1,66	298-1177	[154]
$\langle \text{Ca}(\text{OH})_2 \rangle$	25,17	2,855	-4,533	298-1000	[944]
$\langle \text{CaS} \rangle$	10,8	1,85	—	298-2000	—
$\langle \text{CaSO}_4 \rangle$	16,78	23,60	—	298-1400	[124]
$\langle \text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O} \rangle$	16,95	39,0	—	298-450	—
$\langle \text{Ca}_3\text{N}_2 \rangle$	33,17	3,70	-6,29	298-1468	[124]
$\langle \text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8 \rangle_\alpha$	48,24	39,08	-5,00	298-1373	[124]
$\langle \text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8 \rangle_\beta$	79,00	—	—	1373-2000	[124]
$\langle \text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7 \rangle_\alpha$	53,03	14,76	-11,16	298-1413	[124]

$\langle \text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7 \rangle_\beta$   
 $\langle \text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7 \rangle$   
 $\langle \text{CaHPO}_4 \rangle$   
 $\langle \text{CaC}_2 \rangle_\alpha$   
 $\langle \text{CaC}_2 \rangle_\beta$   
 $\langle \text{CaCO}_3 \rangle_{\alpha, \beta}$  \*11  
 $\langle \text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \rangle$  \*22  
 $\langle \text{CaSiO}_3 \rangle$  \*23  
 $\langle \text{CaSiO}_3 \rangle$  \*24  
 $\langle \text{Ca}_2\text{SiO}_4 \rangle_\beta$   
 $\langle \text{CaTiSiO}_5 \rangle$   
 $\langle \text{CaTiSiO}_5 \rangle$   
 $\langle \text{CaTiO}_3 \rangle_\alpha$   
 $\langle \text{CaTiO}_3 \rangle_\beta$   
 $\langle \text{CaO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 \rangle$   
 $\langle \text{CaO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 \rangle$   
 $\langle \text{CaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \rangle$   
 $\langle \text{CaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \rangle$   
 $\langle 2\text{CaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \rangle_\alpha$   
 $\langle 2\text{CaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \rangle_\beta$   
 $\langle 2\text{CaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \rangle$   
 $\langle 3\text{CaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \rangle$   
 $\langle 3\text{CaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \rangle$   
 $\langle \text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_8 \rangle$   
 $\langle \text{CaAl}_2\text{O}_6 \rangle$   
 $\langle \text{CaAl}_2\text{O}_6 \rangle$   
 $\langle \text{CaFe}_2\text{O}_4 \rangle$   
 $\langle \text{CaFe}_2\text{O}_4 \rangle$   
 $\langle \text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5 \rangle$   
 $\langle \text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5 \rangle$   
 $\langle \text{CaWO}_4 \rangle$   
 $\langle \text{CaUO}_4 \rangle_\alpha$   
 $\langle \text{CaUO}_4 \rangle_\beta$   
 $\langle \text{CdF}_2 \rangle$   
 $\langle \text{CdCl}_2 \rangle$   
 $\langle \text{CdCl}_2 \rangle$   
 $\langle \text{CdBr}_2 \rangle$   
 $\langle \text{CdBr}_2 \rangle$   
 $\langle \text{CdI}_2 \rangle_\alpha$   
 $\langle \text{CdI}_2 \rangle_\beta$   
 $\langle \text{CdI}_2 \rangle$   
 $\langle \text{CdO} \rangle$   
 $\langle \text{CdS} \rangle$   
 $\langle \text{CdSO}_4 \rangle$   
 $\langle \text{CdTe} \rangle$   
 $\langle \text{CdCO}_3 \rangle$   
 $\langle \text{CdTiO}_3 \rangle$   
 $\langle \text{CeH}_2 \rangle$   
 $\langle \text{CeF}_3 \rangle$   
 $\langle \text{CeF}_3 \rangle$   
 $\langle \text{CeBr}_3 \rangle$   
 $\langle \text{CeBr}_3 \rangle$



Продолжение приложения 5

2	3	4	5	6
76,11	—	—	1413—1626	[55]
96,85	—	—	1626—1700	[55]
33,08	13,17	—9,65	298—1000	—
16,40	2,84	—2,07	298—720	[124]
15,40	2,00	—	720—1275	[124]
24,98	5,24	—6,20	298—1200	[124]
52,87	7,84	—15,74	298—1600	[124]
25,85	3,94	—5,65	298—1700	[902]
26,64	3,60	—6,52	298—1450	[124]
36,25	8,83	—7,24	298—1200	(243)
42,39	5,54	—9,63	298—1670	[305]
66,8	—	—	1670—1811	[305]
30,47	1,36	—6,69	298—1530	[124]
32,03	—	—	298—1530	[124]
51,34	19,16	—17,16	298— $T_{пл}$	[124]
106,30	—	—	$T_{пл}$ —1800	[124]
31,02	9,76	—8,07	298— $T_{пл}$	[124]
61,70	—	—	$T_{пл}$ —1700	[124]
43,75	11,50	—10,69	298—804	[124]
52,29	2,40	—	804— $T_{пл}$	[124]
68,20	—	—	$T_{пл}$ —1900	[124]
56,44	10,42	—13,02	298— $T_{пл}$	[124]
94,00	—	—	$T_{пл}$ —1900	[124]
62,28	4,58	—12,01	298—1800	[124]
36,0	5,96	—7,96	298—1800	[279]
66,09	5,48	—17,8	298—1800	[279]
39,42	4,76	—3,66	298—1510	[348]
54,90	—	—	1510—1800	[348]
59,42	—	—11,68	298—1750	[348]
74,20	—	—	1750—1850	[348]
26,48	10,94	—	298—1073	[940]
27,63	11,9	—	293—1025	[842]
27,01	12,58	—	1025—1134	[842]
14,35	5,5	—	298— $T_{пл}$	—
11,3	21,9	—	298—842	—
26,3	—	—	$T_{пл}$ —1250	[632]
19,11	5,04	—2,03	298— $T_{пл}$	[632]
24,3	—	—	$T_{пл}$ —1150	[632]
16,15	9,0	—	298—595	[632]
21,5	—	—	595—661	[632]
24,4	—	—	$T_{пл}$ —1100	[632]
11,53	1,525	—1,17	298—1500	[856]
10,65	3,30	—	298—1200	[854]
18,48	18,5	—	298— $T_{пл}$	[122]
12,55	4,54	—1,76	298— $T_{пл}$	[99]
10,3	31,5	—	298—700	—
27,75	2,3	4,35	298—1600	—
8,40	4,6	—	298—1200	—
19,2	4,0	—	298— $T_{пл}$	—
32,0	—	—	$T_{пл}$ —2420	[932]
22,64	5,86	—0,07	298— $T_{пл}$	[927]
36,5	—	—	$T_{пл}$ —1150	[927]

1	2	3	4	5	6
(Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	25,77	9,9	-2,2	298—1200	[884]
(CeO <sub>2</sub> )	15,49	4,23	-1,815	298—1250	[841]
(CeN)	11,1	1,63	-1,73	298—2000	—
(Cl <sub>2</sub> C <sub>3</sub> )	29,25	2,85	-4,8	298—1500	—
(Cl <sub>2</sub> C)	16,4	2,2	-2,2	298—1500	—
(CoF <sub>2</sub> )	15,3	3,74	—	298—T <sub>пл</sub>	—
(CoF <sub>3</sub> )	20,55	5,83	-0,61	298—1200	—
(CoCl <sub>2</sub> )	14,41	14,60	—	298—1000	[124]
(CoO)	11,54	2,04	0,4	298—1800	[544]
(Co <sub>2</sub> O <sub>4</sub> )	30,84	17,08	-5,72	298—1000	[544]
(CoS)	10,6	2,51	—	273—1373	[124, 122]
(CoSO <sub>4</sub> )	30,09	9,91	—	298—1000	[944]
(CoSi)	11,75	2,89	-1,80	298—1733	[769]
{CoSi}	20,88	—	—	T <sub>пл</sub> —1900	[769]
{CoSi <sub>2</sub> }	16,935	4,46	-2,37	298—T <sub>пл</sub>	[769]
{CoSi <sub>3</sub> }	27,75	—	—	T <sub>пл</sub> —1900	[769]
(CoWO <sub>4</sub> ) <sub>α</sub>	27,6	11,59	—	298—986	[940]
(CoWO <sub>4</sub> ) <sub>β</sub>	29,25	10,02	—	986—1073	[940]
(CrCl <sub>2</sub> )	15,25	5,96	—	298—T <sub>пл</sub>	—
{CrCl <sub>2</sub> }	24,0	—	—	T <sub>пл</sub>	[49]
(CrCl <sub>3</sub> )	19,44	7,03	—	298—T <sub>возг</sub>	[42]
(Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	28,53	2,20	-3,74	350—1800	[124]
(CrO <sub>3</sub> )	19,73	5,18	-4,18	298—T <sub>пл</sub>	—
{CrO <sub>3</sub> }	30,0	—	—	T <sub>пл</sub> —551	[935]
(Cr <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> )	85,58	19,0	-21,45	298—1200	—
(Cr <sub>2</sub> N)	15,24	6,8	—	273—800	[204]
(CrN)	9,84	3,9	—	273—800	[204]
(Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub> )	30,03	5,58	-7,46	298—1500	[124]
(Cr <sub>2</sub> C <sub>3</sub> )	56,96	14,54	-10,12	298—1700	[124]
(Cr <sub>4</sub> C)	29,35	7,40	-5,02	298—1700	[124]
(Cr(CO) <sub>6</sub> )	48,7	18,0	—	293—329	[219]
(Cr <sub>3</sub> Si <sub>3</sub> )	47,46	11,78	-6,12	298—1300	[769]
(CrSi)	12,43	2,09	-2,01	298—1700	[769]
(CrSi <sub>2</sub> )	15,68	5,38	-1,855	298—1730	[769]
{CrSi <sub>2</sub> }	21,5	—	—	1730—1900	[769]
(CrB)	10,12	3,83	-2,40	298—1200	[572]
(CrB <sub>2</sub> )	9,63	10,7	—	298—1200	[572]
(CsF)	11,3	2,71	—	298—T <sub>пл</sub>	[124]
(CsCl) <sub>α</sub>	12,78	1,23	-0,46	293—743	[540]
(CsCl) <sub>β</sub>	0,805	17,61	-0,89	743—T <sub>пл</sub>	[540]
{CsCl}	13,86	4,28	—	T <sub>пл</sub> —1170	[540]
(CsI)	7,06	10,36	+1,93	298—T <sub>пл</sub>	[540]
{CsI}	-4,29	20,5	—	T <sub>пл</sub> —1170	[540]
(Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> )	27,59	16,57	-2,62	298—T <sub>пл</sub>	—
(CuCl) <sub>α</sub>	8,63	10,0	—	298—680	[939]
(CuCl) <sub>β</sub>	15,46	—	—	680—1696	[939]
{CuCl}	13,90	—	—	696—1000	[939]
(CuCl <sub>2</sub> )	15,42	12,00	—	298—T <sub>пл</sub>	[124]
(CuBr)	13,1	—	—	300	[93]
(CuI)	12,1	2,86	—	298—T <sub>пл</sub>	[124]
(CuI <sub>2</sub> )	20,1	—	—	298—T <sub>пл</sub>	[124]
(Cu <sub>2</sub> O)	14,90	5,70	—	298—1200	[124]

1	2	3	4	5	6
(CuO)	9,27	4,80	—	298—376	[124]
(Cu <sub>2</sub> S) <sub>α</sub>	19,50	—	—	298—376	[124]
(Cu <sub>2</sub> S) <sub>β</sub>	23,25	—	—	376—623	[124]
(Cu <sub>2</sub> S) <sub>γ</sub>	20,30	—	—	623—1000	[124]
(CuS)	10,6	2,64	—	273—1273	[124]
(CuSO <sub>4</sub> )	18,77	17,20	—	298—900	[124]
(CuO·CuSO <sub>4</sub> )	38,37	11,56	-7,42	298—1200	[124]
(Cu <sub>2</sub> Se) <sub>α</sub>	14,0	18,5	—	298—395	[930]
(Cu <sub>2</sub> Se) <sub>β</sub>	20,1	—	—	395—800	[930]
(Cu <sub>2</sub> Te) <sub>α</sub>	14,3	12,8	—	298—433	[930]
(Cu <sub>2</sub> Te) <sub>β</sub>	14,45	12,8	—	433—531	[930]
(Cu <sub>2</sub> Te) <sub>γ</sub>	27,0	—	—	531—590	[930]
(Cu <sub>2</sub> Te) <sub>δ</sub>	32,0	—	—	590—633	[930]
(Cu <sub>2</sub> Te) <sub>ε</sub>	26,12	-4,1	—	633—841	[930]
(Cu <sub>2</sub> Te) <sub>ζ</sub>	20,9	—	—	841—950	[930]
(Cu <sub>2</sub> N)	21,7	—	—	273—373	[124]
(Cu <sub>2</sub> Cd <sub>8</sub> )	18,84	30,40	—	298—T <sub>пл</sub>	[124]
(Cu <sub>2</sub> Cd <sub>3</sub> )	41,50	—	—	T <sub>пл</sub> —1000	[124]
(Cu <sub>2</sub> Cd <sub>6</sub> )	58,78	54,40	—	298—T <sub>пл</sub>	[124]
(Cu <sub>2</sub> Cd <sub>9</sub> )	106,00	—	—	T <sub>пл</sub> —1000	[124]
(Cu <sub>2</sub> Mg)	14,96	7,76	—	273—873	[124]
(CuFeO <sub>2</sub> ) <sub>α</sub>	23,42	1,8	-4,3	298—1091	[826]
(CuFeO <sub>2</sub> ) <sub>β</sub>	21,87	3,6	—	1091—T <sub>пл</sub>	[826]
(CuFeO <sub>2</sub> ) <sub>γ</sub>	30,28	—	—	T <sub>пл</sub> —1600	[826]
(CuFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> )	33,37	28,15	-5,6	298—675	[826]
	54,3	—	—	675—795	[826]
	39,68	9,8	—	795—1358	[826]
(CuFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> )	54,0	—	—	1358—1500	[826]
(DyCl <sub>2</sub> )	22,60	4,30	-0,34	298—T <sub>пл</sub>	[927]
(DyCl <sub>3</sub> )	34,60	—	—	T <sub>пл</sub> —1000	—
(ErCl <sub>2</sub> )	22,84	4,2	-0,25	298—1049	[780]
(Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>α</sub> *26	29,60	6,48	-2,08	298—895	[587]
(Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>β</sub> *10	31,06	4,16	—	895—1802	[587]
(Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) *10	31,90	4,38	-3,04	298—1350	[587]
(Fe <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub> )	18,94	2,08	-1,17	298—950	[124]
(FeCl <sub>2</sub> )	24,40	—	—	950—1110	[124]
(FeCl <sub>3</sub> )	29,56	—	-6,11	298—T <sub>пл</sub>	[245]
(Fe <sub>0,947</sub> O)	11,66	2,00	-0,67	298—T <sub>пл</sub>	[42]
(FeO)	16,30	—	—	T <sub>пл</sub> —1800	[42]
(Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>α</sub>	12,38	1,62	-0,38	298—1200	[124]
(Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>β</sub>	21,88	48,2	—	298—900	[42]
(Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>α</sub>	48,00	—	—	900—1800	[42]
(Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>β</sub>	23,49	18,6	-3,55	298—950	[42]
(Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>γ</sub>	36,0	—	—	950—1050	[42]
(FeS) <sub>α</sub>	31,70	1,76	—	1050—1750	[42]
(FeS) <sub>β</sub>	5,19	26,40	—	298—411	[41]
(FeS) <sub>γ</sub>	17,40	—	—	411—598	[41]
(FeS) <sub>δ</sub>	12,20	2,38	—	598—T <sub>пл</sub>	[41]
(FeS <sub>2</sub> )	17,00	—	—	T <sub>пл</sub> —1500	[41]
(Fe <sub>4</sub> N)	17,88	1,32	-3,05	298—1000	[41]
(Fe <sub>2</sub> N)	26,84	8,16	—	273—1000	[124]
(Fe <sub>3</sub> C) <sub>α</sub>	14,91	6,09	—	273—1000	[124]
	19,64	20,00	—	273—463	[124]

1	2	3	4	5	6
(Fe <sub>2</sub> C) <sub>5</sub>	25,62	3,00	—	463—1500	[124]
(FeSi)	10,72	4,30	—	298—900	[124]
{Fe(CO) <sub>5</sub> }	57,5	—	—	298—382	[908]
(Fe(CO) <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	47,26	9,4	-8,9	298—1000	[907]
(Fe(CO) <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	36,51	9,36	-6,70	298—1490	[181]
(Fe <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> )	57,5	—	—	1490—1724	[181]
{Fe <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> }	27,87	4,36	-4,79	298—1640	[124]
(FeTiO <sub>3</sub> )	47,60	—	—	1640—1800	[124]
{FeTiO <sub>3</sub> }	33,34	15,08	-3,40	298—1600	[280]
(Fe <sub>2</sub> TiO <sub>5</sub> )	46,03	5,26	-7,41	298—1700	[280]
(Fe <sub>2</sub> TiO <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	28,29	9,90	-1,60	298—1250	[99]
(FeW <sub>2</sub> )	38,96	5,34	-7,62	298—1800	[124]
(FeCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> )	26,98	3,69	-5,02	298—1800	[856]
(Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	9,1	2,15	—	298—1773	—
(GaN)	10,0	1,63	—	298—1790	—
(GaP)	10,80	1,45	—	298—1238	[747]
(GaSb)	10,90	3,0	—	298—985	[747]
(GdCl <sub>3</sub> )	20,67	8,20	+0,34	298—T <sub>пл</sub>	[927]
{GdCl <sub>3</sub> }	33,345	—	—	T <sub>пл</sub> —1000	[927]
(GdI <sub>3</sub> ) <sub>α</sub>	24,29	1,80	-1,00	298—1013	[927]
{GdI <sub>3</sub> } <sub>β</sub>	30,64	—	—	1013—T <sub>пл</sub>	[927]
(GdI <sub>3</sub> )	37,25	—	—	T <sub>пл</sub> —1300	[927]
(Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) <sup>*25</sup>	27,28	3,54	-2,54	298—1852	[587]
(Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) <sup>*10</sup>	28,72	2,84	-3,88	298—1550	[587]
(GeF <sub>4</sub> )	23,33	2,0	-3,91	298—1000	[295]
(GeBr <sub>4</sub> )	25,66	0,16	-1,22	298—1500	[124]
(GeO <sub>2</sub> ) <sup>*26</sup>	15,92	2,77	-4,24	298—1500	[754]
(GeO <sub>2</sub> ) <sup>*27</sup>	16,47	2,35	-4,23	298—1500	—
(GeTe)	11,65	3,06	—	298—997	—
(HF)	6,43	0,82	0,26	298—2000	[124]
(HCl)	6,34	1,10	0,26	298—2000	[124]
(HBr)	6,25	1,40	0,26	298—1600	[124]
(HI)	6,29	1,42	0,22	298—2000	[124]
{H <sub>2</sub> O}	18,03	—	—	273—373	[124]
(H <sub>2</sub> O)	7,17	2,56	0,08	298—2500	[124]
(H <sub>2</sub> S)	7,81	2,96	-0,46	298—2000	[854]
{H <sub>2</sub> S <sub>2</sub> }	22,0	—	—	273—T <sub>кнп</sub>	[31]
(H <sub>2</sub> S <sub>2</sub> ) <sup>*23</sup>	31,9	0,75	-9,0	298—1100	[540]
(H <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )	31,47	—	-2,38	298—485	[181]
(H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )	17,39	2,08	-3,48	298—1800	[181]
(H <sub>2</sub> C)	12,0	1,18	-2,4	298—2500	—
(H <sub>2</sub> Br)	15,57	4,40	-4,50	298—1600	[572]
(HgCl)	11,05	3,70	—	273—T <sub>пл</sub>	[124]
(HgCl <sub>2</sub> )	15,28	10,4	—	273—553	[124]
(HgI)	11,4	4,61	—	273—563	[124]
(HgI <sub>2</sub> ) <sub>α</sub>	18,50	—	—	298—403	[124]
(HgI <sub>2</sub> ) <sub>β</sub>	20,20	—	—	403—T <sub>пл</sub>	[124]
(HgO)	25,00	—	—	T <sub>пл</sub> —600	[117]
(HgS) <sup>*23</sup>	9,00	6,0	—	298—618	[854]
(HgS) <sup>*23</sup>	10,46	3,72	—	298—1000	[854]
(HoF <sub>3</sub> )	10,52	3,63	—	298—1343	[901]
(HoF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	25,54	0,115	-5,04	1343—1426	[901]
(HoF <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	39,04	-3,93	-57,14	—	—

2	3	4	5	6
22,85	0,04	-0,85	$T_{пл}$ -1843	[901]
22,84	3,10	-0,23	298-993	[927]
35,53	—	—	993-1100	[927]
30,08	1,66	-2,75	298-1621	[909]
29,6	1,9	-5,51	298-1600	[854]
20,3	4,5	-1,0	298-1080	—
17,33	1,93	-3,68	298-1400	—
26,0	9,68	-2,52	298-1200	—
11,02	3,12	—	298- $T_{пл}$	[124]
9,89	5,20	0,77	$T_{пл}$ -1200	[124]
16,00	—	—	298-2500	[817]
8,94	0,18	-0,24	298-2500	[817]
12,84	2,50	-2,84	600-1000	[39]
21,10	-8,38	-10,38	600-1000	[39]
22,86	-1,18	-2,64 *30	298-1100	[902]
28,77	23,80	-4,26	298-856	[124]
33,60	13,40	—	856- $T_{пл}$	[124]
47,80	—	—	$T_{пл}$ -1700	[124]
19,19	26,06	—	630- $T_{пл}$	[533]
36,95	10,64	—	$T_{пл}$ -1250	[533]
24,32	0,873	0,708	298-950	[901]
-12,37	27,46	+101,9	950- $T_{пл}$	[901]
23,22	4,735	-0,653	298- $T_{пл}$	[927]
36,27	—	—	$T_{пл}$ -1200	[927]
28,86	3,08	-3,28	298-1171	[16]
11,1	1,65	-1,73	298-1800	—
9,14	5,19	—	298- $T_{пл}$	[288]
15,50	—	—	$T_{пл}$ -1170	[288]
11,0	3,40	—	298- $T_{пл}$	[124]
14,94	6,08	-3,38	298-1045	[326]
11,99	8,24	-2,27	298- $T_{пл}$	[326]
20,74	—	—	$T_{пл}$ -880	[326]
11,73	23,00	—	298-880	[124]
3,82	42,72	—	560- $T_{пл}$	[533]
30,85	13,55	—	$T_{пл}$ -1150	[533]
28,39	9,86	-6,49 *31	298- $T_{пл}$	[902]
27,50	5,03	-6,37 *32	298-2200	[817]
49,22	26,25	-7,72	298-748	[817]
68,0	—	—	748-848	[817]
70,5	—	—	848-978	[817]
73,0	—	—	978-1058	[817]
86,0	—	—	1058-2000	[817]
21,99	35,36	-0,24	298- $T_{пл}$	[902]
55,5	—	—	$T_{пл}$ -2000	[902]
18,43	20,29	-2,09	298-633	[817]
6,50	11,8	-1,4	298-620	[817]
16,93	2,52	-2,20	298- $T_{пл}$	[124]
22,60	—	—	$T_{пл}$ -1800	[124]
18,90	1,42	-2,06	298- $T_{пл}$	[124]
22,10	—	—	$T_{пл}$ -1500	[124]
11,71	0,75	-2,80	298-3098	[902]
10,30	1,97	—	298-2000	[854]
22,81	7,30	—	298-823	[944]

1	2	3	4	5	6
(Mg <sub>3</sub> N <sub>2</sub> ) <sub>β</sub>	29,60	—	—	823—1061	[944]
(Mg <sub>3</sub> N <sub>2</sub> ) <sub>γ</sub>	29,54	—	—	1061—1300	[944]
(Mg <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ) <sub>α</sub>	29,025	80,255	+0,26 *33	298—1621	[817]
(Mg <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ) <sub>β</sub>	113,445	—	—	1621—200	[817]
(MgCO <sub>3</sub> ) <sub>α</sub>	18,62	13,80	-4,16	298—750	[124]
(Mg <sub>2</sub> Si)	17,52	3,58	-2,11	298—873	[241]
(MgSiO <sub>3</sub> ) <sup>*34</sup>	22,0	7,9	-4,25	298—903	[902]
(MgSiO <sub>3</sub> ) <sup>*35</sup>	28,76	—	—	903—1258	[902]
(MgSiO <sub>3</sub> ) <sup>*36</sup>	29,26	—	—	1258—1850	[902]
{MgSiO <sub>3</sub> }	35,0	—	—	T <sub>пл</sub> —2300	[902]
(Mg <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> )	35,81	6,54	-8,52	298—1808	[181]
(Mg <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> ) <sub>β</sub>	49,0	—	—	T <sub>пл</sub> —2500	[902]
(Mg <sub>2</sub> V <sub>2</sub> O <sub>7</sub> )	39,95	28,9	—	298—1200	[977]
(MgV <sub>2</sub> O <sub>4</sub> )	30,2	31,0	—	298—1100	[977]
(MgTiO <sub>3</sub> )	28,29	3,28	-6,53	298—1800	[124]
(Mg <sub>2</sub> TiO <sub>2</sub> )	35,96	8,54	-6,89	298—1800	[316]
(MgTi <sub>2</sub> O <sub>6</sub> )	40,68	9,20	-7,35	298—1800	[316]
(MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> )	36,80	6,40	-9,78	298—1800	[279]
(Mg <sub>2</sub> Ge)	17,55	4,3	-0,76	298—T <sub>пл</sub>	[963]
(MgZn <sub>2</sub> )	15,55	7,20	—	298—800	[124]
(MgC <sub>2</sub> )	—	—	—	273—650	[241]
(MgAg)	—	—	—	298—773	[241]
(MgCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> )	40,02	3,56	-9,58	298—1800	[124]
(MgNi <sub>3</sub> )	15,67	7,30	—	298—900	[124]
(MnF <sub>2</sub> )	14,79	5,70	-0,47	298—T <sub>пл</sub>	—
(MnF <sub>3</sub> )	19,6	7,4	—	298—1000	—
(MnCl <sub>2</sub> )	18,04	3,16	-1,37	298—T <sub>пл</sub>	[124]
{MnCl <sub>2</sub> }	22,60	—	—	T <sub>пл</sub> —1200	[124]
(MnO)	11,11	1,94	-0,88	298—1800	[124]
(Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>α</sub>	34,64	10,82	-2,20	298—1445	[124]
(Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>β</sub>	50,20	—	—	1445—1800	[11]
(Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>γ</sub>	24,73	8,38	-3,23	298—1350	[315]
(MnO <sub>2</sub> )	16,60	2,44	-3,88	298—780	[124]
(MnS)	11,40	1,80	—	298—1803	[41]
{MnS}	16,00	—	—	1803—2000	[124]
(MnSO <sub>4</sub> )	16,66	4,22	-1,04	250—350	[854]
(Mn <sub>4</sub> N)	29,26	8,92	-7,04	298—1100	[124]
(Mn <sub>3</sub> N <sub>2</sub> )	22,16	30,5	—	298—800	[124]
(Mn <sub>3</sub> C)	30,55	38,40	—	298—800	[124]
(Mn <sub>7</sub> C <sub>3</sub> )	25,26	5,60	-4,07	298—1310	[124]
(Mn <sub>3</sub> Si)	58,95	13,10	-9,5	298—1500	—
(Mn <sub>3</sub> Si <sub>3</sub> )	24,11	12,45	-3,52	298—950	[769]
(MnSi)	48,13	12,94	-4,68	298—T <sub>пл</sub>	[769]
(Mn <sub>0,57</sub> Si <sub>0,63</sub> )	11,79	3,05	-1,53	298—T <sub>пл</sub>	[769]
(MnCo <sub>3</sub> )	6,37	4,085	-1,16	298—1425	[769]
(MnSiO <sub>3</sub> )	21,99	9,30	-4,69	298—700	[124]
(Mn <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> )	26,42	3,88	-6,16	298—1500	[124]
{Mn <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> }	38,02	4,66	-7,44	298—T <sub>пл</sub>	[902]
(MnWO <sub>4</sub> )	58,1	—	—	T <sub>пл</sub> —1800	[902]
(MoO <sub>3</sub> )	26,0	12,25	—	298—1073	[940]
(Mo <sub>2</sub> N)	20,07	5,90	-3,68	298—1808	[181]
(Mo <sub>2</sub> C)	11,19	13,80	—	298—800	[124]
	16,50	2,30	-2,74	298—2200	[722]

1	2	3	4	5	6
Mo(CO) <sub>6</sub>	49,05	37,0	—	298—351	[219]
Mo <sub>2</sub> Si	20,52	5,42	+0,0076	298—2200	[769]
Mo <sub>2</sub> Si <sub>3</sub>	43,82	8,37	-2,87	298—2200	[769]
MoSi <sub>3</sub>	16,22	2,86	-1,57	298—2200	[769]
(Mo <sub>2</sub> B)	18,42	1,3	—	298—800	[572]
(MoB)	9,77	3,07	-1,13	298—1200	[5, 72]
(MoB <sub>2</sub> )	7,92	13,0	—	600—1200	[5, 72]
(NH <sub>3</sub> )	8,92	4,46	-1,55	298—2400	—
(Ni)	10,92	2,06	-2,04	298—200	[124]
(NiO)	7,03	0,92	-0,14	298—2500	[124]
(NiF)	10,40	3,88	-0,33	298—T <sub>пл</sub>	[314]
(NiCl)	10,98	3,90	—	298—T <sub>пл</sub>	[124]
(NiS)	16,0	—	—	T <sub>пл</sub> —1300	[124]
(NiBr)	11,87	2,10	—	298—550	[124]
(Na <sub>2</sub> O) <sub>α</sub>	13,26	16,78	-0,99 <sup>437</sup>	298—1023	[902]
(Na <sub>2</sub> O) <sub>β</sub>	19,67	3,05	—	1023—1243	[902]
(Na <sub>2</sub> O) <sub>γ</sub>	20,28	2,56	—	1243—T <sub>пл</sub>	[902]
(NaO)	25,0	—	—	T <sub>пл</sub> —2200	[902]
(NaOH)	17,15	-26,5	*34	298—568	[289]
(NaOH) <sub>β</sub>	20,55	—	—	568—T <sub>пл</sub>	[289]
(NaOH) <sub>γ</sub>	21,38	-1,40	—	T <sub>пл</sub> —980	[289]
(Na <sub>2</sub> S)	18,10	3,0	—	298—T <sub>пл</sub>	[81]
(Na <sub>2</sub> S)	21,52	0,22	—	T <sub>пл</sub> —2000	[817]
(Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ) <sub>α</sub>	23,50	31,74	—	298—450	[285]
(Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ) <sub>γ</sub>	29,06	19,34	—	514—1157	[285]
(Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ) <sub>δ</sub>	47,18	—	—	1157—1850	[285]
(Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> )	13,98	54,4	-3,13	298—500	[138]
(Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ) <sub>γ</sub>	33,99	10,7	—	T <sub>пл</sub> —1210	[533]
(Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> )	38,86	17,74	—	298—T <sub>пл</sub>	[902]
(Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> ) <sub>α</sub>	62,0	—	—	298—T <sub>пл</sub>	[902]
(Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> ) <sub>β</sub>	31,14	9,60	-6,47	298—T <sub>пл</sub>	[124]
(Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> ) <sub>γ</sub>	42,80	—	—	T <sub>пл</sub> —1800	[124]
(Na <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub> )	44,38	16,85	-10,67	298—T <sub>пл</sub>	[124]
(Na <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ) <sub>α</sub>	62,35	—	—	T <sub>пл</sub> —1800	[124]
(NaBO <sub>2</sub> )	12,10	12,83	—	298—T <sub>пл</sub>	[817]
(NaBO <sub>2</sub> ) <sub>α</sub>	35,0	—	—	T <sub>пл</sub> —1800	[817]
(Na <sub>2</sub> AlF <sub>6</sub> ) <sub>α</sub>	45,95	29,46	-2,78	298—845	[314]
(Na <sub>2</sub> AlF <sub>6</sub> ) <sub>β</sub>	52,15	15,86	—	845—1300	[314]
(Na <sub>2</sub> AlF <sub>6</sub> ) <sub>γ</sub>	93,4	—	—	1300—1400	[314]
(Na <sub>2</sub> TiO <sub>3</sub> ) <sub>α</sub>	25,18	20,72	—	298—560	[124]
(Na <sub>2</sub> TiO <sub>3</sub> ) <sub>β</sub>	25,95	17,00	—	560—1303	[124]
(Na <sub>2</sub> TiO <sub>3</sub> ) <sub>γ</sub>	46,90	—	—	1303—1600	[124]
(Na <sub>2</sub> Ti <sub>2</sub> O <sub>7</sub> )	49,32	7,06	-4,60	298—1258	[774]
(Na <sub>2</sub> Ti <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ) <sub>α</sub>	68,50	—	—	1258—1600	[124]
(Na <sub>2</sub> Ti <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ) <sub>β</sub>	63,46	10,64	-5,64	298—1401	[124]
(Na <sub>2</sub> Ti <sub>3</sub> O <sub>10</sub> )	94,15	—	—	1401—1700	[124]
(Na <sub>2</sub> Ti <sub>3</sub> O <sub>10</sub> ) <sub>α</sub>	24,15	33,46	—	298—694	[774]
(Na <sub>2</sub> Ti <sub>3</sub> O <sub>10</sub> ) <sub>β</sub>	35,84	12,33	—	694—1070	[774]
(Na <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub> )	48,9	—	—	1070—1550	[774]
(NbCl <sub>5</sub> )	31,9	—	-2,9	298—600	[755]
(NbCl <sub>5</sub> ) <sub>α</sub>	38,0	—	-3,0	298—477	[755]
(NbO)	10,04	2,35	-0,78	298—1700	[488]
(NbO <sub>2</sub> ) <sub>α</sub>	14,68	6,16	-2,42	298—1640	[755]

1	2	3	4	5	6
$\langle \text{Nb}_2\text{O}_5 \rangle_\beta$	21,28	—	—	1040—1700	[755]
$\langle \text{Nb}_2\text{O}_5 \rangle$	28,76	3,54	-7,32	298—1700	[488]
$\langle \text{Nb}_2\text{O}_5 \rangle$	57,90	—	—	$T_{\text{пл}}$ —1810	755
$\langle \text{Nb}_2\text{O}_5 \rangle$	8,69	5,40	—	298—600	[124]
$\langle \text{NbN} \rangle$	15,88	3,0	-2,05	298—1703	[488]
$\langle \text{Nb}_2\text{C} \rangle$	8,95	2,25	-1,25	298—1763	[488]
$\langle \text{NbC}_{0,75} \rangle$	10,79	1,73	-2,15	298—1790	[488]
$\langle \text{NbC} \rangle$	45,21	7,36	-3,00	298—2000	[709]
$\langle \text{Nb}_5\text{Si}_3 \rangle$	15,10	3,67	-0,67	298—2000	[709]
$\langle \text{NbSi}_2 \rangle$	11,23	9,21	-2,25	298—1400	[372]
$\langle \text{NbB}_2 \rangle$	17,75	5,68	-1,76	298—1500	[849]
$\langle \text{NbCr}_2 \rangle$	17,92	8,75	+4,85	298—1650	[901]
$\langle \text{NdF}_3 \rangle$	44,09	-1,06	-28,5	1650—1873	[901]
$\langle \text{NdCl}_3 \rangle$	18,65	14,6	—	298— $T_{\text{пл}}$	[780]
$\langle \text{NdCl}_3 \rangle$	35,0	—	—	$T_{\text{пл}}$ —1250	[780]
$\langle \text{NdI}_3 \rangle_\alpha$	21,72	8,56	-0,15	298—847	[927]
$\langle \text{NdI}_3 \rangle_\beta$	28,06	—	—	847—1060	[927]
$\langle \text{NdI}_3 \rangle$	37,22	—	—	1060—1200	[927]
$\langle \text{Nd}_2\text{O}_3 \rangle_\alpha$	27,67	7,12	-2,84	298—1395	[587]
$\langle \text{Nd}_2\text{O}_3 \rangle_\beta$	37,20	—	—	1395—1795	[587]
$\langle \text{NiF}_2 \rangle$	15,0	4,3	—	298—1723	—
$\langle \text{NiCl}_2 \rangle$	17,60	3,16	-1,19	298— $T_{\text{пл}}$	[41]
$\langle \text{NiCl}_2 \rangle$	24,00	—	—	$T_{\text{пл}}$ —1336	[41]
$\langle \text{NiO} \rangle_\alpha$	-4,99	37,58	+3,89	298—525	[544]
$\langle \text{NiO} \rangle_\beta$	13,88	—	—	525—565	[544]
$\langle \text{NiO} \rangle_\gamma$	11,18	2,02	—	565—1800	[544]
$\langle \text{NiS} \rangle$	9,3	6,4	—	298—670	—
$\langle \text{NiSO}_4 \rangle$	30,1	9,92	—	298, 200	[124]
$\langle \text{NiTe} \rangle$	11,57	3,30	—	298—700	[124]
$\langle \text{Ni}_2\text{Si} \rangle$	15,8	3,29	—	298—1582	[124]
$\langle \text{NiSi} \rangle$	11,65	1,47	-1,56	298—1265	[709]
$\langle \text{Ni}_{1-x}\text{Si}_{1-x} \rangle$	5,98	0,88	-0,86	298—1200	[769]
$\langle \text{NiB} \rangle$	10,25	3,5	-2,69	298—1300	—
$\langle \text{Ni}_3\text{B}_4 \rangle$	37,28	11,74	-9,03	298—1300	—
$\langle \text{NiAl}_6\text{O}_4 \rangle$	24,38	5,58	-7,35	295—1900	—
$\langle \text{NiWO}_4 \rangle$	24,38	15,7	—	298—1120	[978]
$\langle \text{NiTiO}_3 \rangle$	27,51	3,82	-4,38	298—1750	—
$\langle \text{Ni}_2\text{Sn} \rangle$	20,78	10,20	—	298—900	[124]
$\langle \text{OsO}_2 \rangle$	16,72	2,48	-3,39	298—1200	[787]
$\langle \text{Os}_2\text{O}_7 \rangle$	20,35	4,88	-3,82	298—1000	[124]
$\langle \text{PH}_3 \rangle$	9,11	2,86	-1,71	298—2000	[124]
$\langle \text{PF}_3 \rangle$	17,18	1,92	-3,88	298—2000	[124]
$\langle \text{PCl}_3 \rangle$	19,15	0,74	-1,91	298—1000	[124]
$\langle \text{PCl}_5 \rangle$	31,42	0,20	-4,27	298—2000	[817]
$\langle \text{PBr}_3 \rangle$	24,95	0,62	-4,13	298—2000	[817]
$\langle \text{P}_2\text{O}_5 \rangle$	19,81	—	-1,43	298—1000	[124]
$\langle \text{PS} \rangle$	17,90	38,8	-3,73	298—700	[817]
$\langle \text{PbF}_2 \rangle$	8,85	0,12	-0,43	298—2000	[854]
$\langle \text{PbCl}_2 \rangle$	16,5	4,10	—	293—1097	[124]
$\langle \text{PbCl}_2 \rangle$	16,1	4,0	—	298— $T_{\text{пл}}$	[939]
$\langle \text{PbCl}_2 \rangle$	28,2	—	—	$T_{\text{пл}}$ —950	[939]
$\langle \text{PbBr}_2 \rangle$	15,53	0,23	—	298—2000	[944]
$\langle \text{PbBr}_2 \rangle$	18,59	2,20	—	298— $T_{\text{пл}}$	[124]



1	2	3	4	5	6
{PbBr <sub>2</sub> }	27,60	—	—	T <sub>пл</sub> —900	[124]
{PbI <sub>2</sub> }	18,00	4,70	—	298—T <sub>пл</sub>	[124]
{PbI <sub>2</sub> }	32,40	—	—	T <sub>пл</sub> —800	[124]
{PbO}красн.	10,95	3,75	—1,0	298—1000	[755]
{PbO}желт.	9,05	6,40	—	298—1000	[124]
{PbO}	11,05	2,74	—0,81	1000—1159	[755]
{PbO}	15,54	—	—	1159—1700	[755]
{Pb <sub>2</sub> O <sub>4</sub> }	32,80	7,80	—	298—1000	[817]
{PbO <sub>2</sub> }	13,26	7,44	—	298—1000	—
{PbS}	10,66	3,92	—	298—900	[124]
{PbS}	8,92	—	—0,49	298—2000	[124]
{PbSO <sub>4</sub> }	17,67	24,2	—	298—1139	—
{PbCO <sub>3</sub> }	12,39	28,6	—	298—800	[124]
{PbSiO <sub>3</sub> }	17,84	26,47	—2,74 *36	298—T <sub>пл</sub>	[902]
{PbSiO <sub>3</sub> }	31,1	—	—	T <sub>пл</sub> —1800	[902]
{Pb <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> }	30,52	19,73	—3,27	298—600	[902]
{Pb <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> }	47,71	—0,37	—21,77	600—T <sub>пл</sub>	[902]
{Pb <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> }	45,19	—	—	T <sub>пл</sub> —1800	[902]
{PbTiO <sub>3</sub> }	18,7	23,3	—	300—850	[226]
{Pb <sub>0,82</sub> Tl <sub>0,83</sub> }	4,93	4,5	—	298—T <sub>пл</sub>	[148]
{PdO}	10,83	1,68	—0,30 *40	298—1200	—
{PrF <sub>3</sub> }	21,81	4,88	1,99	298—T <sub>пл</sub>	[901]
{PrF <sub>3</sub> }	28,65	1,00	25,91	T <sub>пл</sub> —1863	[901]
{PrCl <sub>3</sub> }	20,6	11,4	—	298—T <sub>пл</sub>	[780]
{PrCl <sub>3</sub> }	32,0	—	—	T <sub>пл</sub> —1250	[780]
{PrI <sub>3</sub> }	21,3	9,7	—	298—T <sub>пл</sub>	[780]
{PrI <sub>3</sub> }	34,2	—	—	T <sub>пл</sub> —1250	[780]
{Pr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> }	23,76	12,5	—	298—1070	[841]
{PrO <sub>2</sub> , <sup>80</sup> }	15,88	4,36	—1,55	298—1172	[124]
{PtO <sub>2</sub> }	13,25	0,5	—2,75	298—2000	—
{PtS}	11,95	2,6	—2,12	298—1100	—
{PtS <sub>2</sub> }	14,07	7,08	—0,4	298—1000	—
{PtSb <sub>2</sub> }	15,27	5,06	—	298—900	[124]
{PuF <sub>4</sub> }	37,18	0,29	—5,65	298—2200	[865]
{PuO <sub>2</sub> }	22,18	0,21	—4,94	298—T <sub>пл</sub>	[836]
{PuC <sub>n</sub> , <sup>88</sup> }	13,08	1,14	—3,23	298—1400	[595]
{PuC <sub>1,5</sub> }	8,99	9,23	—0,01 *41	298—2200	[865]
{PuCl <sub>2</sub> }	14,38	6,46	—2,75 *42	298—2525	[865]
{RbF}	7,97	9,2	+1,21	298—T <sub>пл</sub>	[540]
{RbF}	—11,30	+0,83	+350,7	T <sub>пл</sub> —1200	[540]
{RbCl}	11,5	2,49	—	283—990	[124]
{RbCl}	15,3	—	—	990—	—
{RbBr}	11,6	2,55	—	283—945	[124]
{RbI}	11,6	2,63	—	283—911	[124]
{ReF <sub>6</sub> }	37,1	0,31	—7,65	298—2000	—
{ReCl <sub>3</sub> }	25,21	6,6	—4,56	298—750	—
{Re <sub>2</sub> I <sub>9</sub> }	29,15	44,0	—2,25	298—570	[769]
{Re <sub>5</sub> Si <sub>3</sub> }	45,60	10,8	—3,36	298—1500	[274]
{Rh <sub>2</sub> O <sub>3</sub> }	20,74	13,8	—	291—973	[124]
{SO}	7,70	0,84	—0,65	298—2000	[124]
{SO <sub>2</sub> }	10,38	2,54	—1,42	298—1800	[124]
{SO}	13,70	6,42	—3,12	298—1200	—
{SOCl <sub>2</sub> }	17,75	1,72	—2,09	298—1100	—

1	2	3	4	5	6
	12,84	19,0	—	298—500	[124]
(SO <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )	10,3	57,1	—	273—346	[124]
(SbCl <sub>3</sub> )	17,2	29,3	—	273—370	[124]
(SbBr <sub>3</sub> )	17,0	21,2	—	298—T <sub>пл</sub>	[924]
(SbI <sub>3</sub> )	34,3	—	—	T <sub>пл</sub> —T <sub>кпп</sub>	[924]
{SbI <sub>3</sub> }	19,10	17,1	—	273—930	[124]
(Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	11,3	8,1	—	298—1198	[124]
(SbO <sub>2</sub> )	10,95	57,57	—	298—500	[944]
(Sb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )	24,34	14,47	—	298—823	[854]
(Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub> )	27,5	10,0	—	298—893	[979]
(Sb <sub>2</sub> Te <sub>3</sub> )	49,5	—	—	892—950	[979]
{Sb <sub>2</sub> Te <sub>3</sub> }	23,75	1,77	-2,25	298—1250	—
(ScF <sub>3</sub> )	22,86	3,68	-1,74	298—1240	[927]
(ScCl <sub>3</sub> )	34,28	—	—	1240—1350	[927]
{ScCl <sub>3</sub> }	23,17	5,64	—	298—2500	—
(Sc <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	10,95	1,3	-2,2	298—2000	—
(ScN)	24,15	0,88	-6,58	298—2000	[854]
(SeF <sub>4</sub> )	8,2	0,5	-0,8	298—2000	[124]
(SeO)	16,63	0,93	-2,64	298—613	[854]
(SeO <sub>2</sub> )	12,63	0,74	-2,37	298—2000	[854]
(SeO <sub>2</sub> )	21,86	3,17	-4,7	298—1000	[257]
(SiF <sub>4</sub> )	13,76	0,09	-1,35	298—2200	[817]
(SiCl <sub>2</sub> )	35,0	—	—	298—350	[817]
{SiCl <sub>4</sub> }	24,25	1,64	-2,75	298—1000	[124]
(SiCl <sub>4</sub> )	19,59	20,9	—	298—T <sub>пл</sub>	[706]
(SiI <sub>4</sub> )	35,25	9,87	—	T <sub>пл</sub> —573	[706]
(SiI <sub>4</sub> )	25,57	0,24	-1,44	298—1000	[124]
(SiO <sub>2</sub> ) <sup>*13</sup>	10,49	0,24	-1,44	298—847	[817]
(SiO <sub>2</sub> ) <sup>*44</sup>	14,08	2,4	—	847—1079	[817]
(SiO <sub>2</sub> ) <sup>*45</sup>	4,28	21,06	—	298—523	[124]
(SiO <sub>2</sub> ) <sup>*16</sup>	17,39	0,31	-9,90	523—1995	[817]
(SiO <sub>2</sub> ) <sup>*47</sup>	3,27	24,80	—	298—390	[124]
(SiO <sub>2</sub> ) <sup>*18</sup>	13,64	2,64	—	390—2000	[124]
(SiO <sub>2</sub> ) <sup>*49</sup>	13,38	3,68	-3,45	298—2000	[124]
{SiO <sub>2</sub> } <sup>*50</sup>	20,6	—	—	—	[817]
(Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> )	16,86	23,6	—	298—900	[124]
(SiC)	12,14	0,47	-11,76 <sup>*51</sup>	298—3260	[944]
(SmCl <sub>3</sub> )	19,66	11,4	+0,18	298—T <sub>пл</sub>	—
(Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) <sup>α</sup> <sup>*25</sup>	30,75	4,64	-4,30	298—1195	[387]
(Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) <sup>β</sup> <sup>*25</sup>	36,90	—	—	1195—1798	[587]
(Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) <sup>*10</sup>	30,64	5,08	-3,96	298—1150	[587]
(SnH <sub>4</sub> )	12,38	9,0	-2,7	298—800	—
(SnCl <sub>2</sub> )	16,2	9,26	—	298—520	[124]
{SnCl <sub>4</sub> }	39,5	—	—	298—400	[907]
(SnCl <sub>4</sub> )	25,57	0,20	-1,87	298—1000	[124]
(SnI <sub>4</sub> )	19,4	36,0	—	298—T <sub>пл</sub>	[124]
{SnI <sub>4</sub> }	40,1	—	—	T <sub>пл</sub> —450	[124]
(SnO)	9,55	3,50	—	298—1273	[124]
(SnO)	8,42	0,32	-0,84	298—2000	[124]
(SnO <sub>2</sub> )	17,66	2,40	-5,16	298—1500	[124]
(SnS) <sup>α</sup>	8,53	7,48	0,9	298—875	[315]
(SnS) <sup>β</sup>	9,78	3,74	—	875—T <sub>пл</sub>	[315]
(SnS <sub>2</sub> )	15,51	4,20	—	298—1000	[315]

1	2	3	4	5	6
	8,83	0,08	-0,55	298—2000	[124]
	15,5	4,3	—	298— $T_{пл}$	—
(SeS)	15,32	9,4	—	298—1002	[531]
(Se <sub>2</sub> )	32,55	—	—	1002— $T_{пл}$	[531]
(SeO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	26,66	—	—	$T_{пл}$ —1350	[780]
(SeO <sub>2</sub> ) <sub>β</sub>	17,95	3,22	—	298—918	[780]
(SeO <sub>2</sub> ) <sub>α</sub>	27,5	—	—	918—930	[780]
(SeBr <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	27,8	—	—	930—1200	[780]
(SeBr <sub>2</sub> ) <sub>β</sub>	18,6	3,05	—	298— $T_{пл}$	[124]
(SeBr <sub>2</sub> ) <sub>α</sub>	12,34	1,12	-1,81	298—1270	[154]
(SeO)	21,42	8,56	-3,40	298—1197	[154]
(SeCO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	34,0	—	—	1197—1325	[154]
(SeCO <sub>2</sub> ) <sub>β</sub>	42,35	1,18	-12,67	298—932	[764]
(SeAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	34,92	7,0	—	932—1600	[764]
(SeAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>β</sub>	28,84	8,63	—	298—1100	[883]
(SeWO <sub>4</sub> )	28,23	2,04	-4,58	298—1800	[43]
(SeTiO <sub>3</sub> )	38,45	3,84	-4,67	298—1800	[43]
(Se <sub>2</sub> TiO <sub>4</sub> )	31,9	—	-2,0	298—700	[755]
(TaCl <sub>4</sub> )	25,8	—	-2,0	298—700	[755]
(TaCl <sub>4</sub> )	38,0	—	-3,0	298—489	[755]
(TaCl <sub>3</sub> )	31,6	—	-3,7	298—600	[755]
(TaCl <sub>5</sub> )	37,0	6,56	-5,92	298—1800	[755]
Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	16,85	4,22	-1,69	298—3000	[755]
(Ta <sub>2</sub> N)	13,21	0,65	-3,02	298—3360	—
(Ta <sub>2</sub> C)	15,88	3,33	-2,05	298—3775	[755]
(Ta <sub>2</sub> C)	10,35	2,71	-2,10	298—4270	[755]
(Ta <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> )	42,95	9,35	-2,13	298—2000	—
(TaSi <sub>2</sub> )	17,51	1,84	-2,17	298—2200	[769]
(TaB)	7,82	5,8	—	500—1200	[572]
(TaB <sub>2</sub> )	14,21	4,49	-3,60	298—3370	[755]
(TaFe <sub>2</sub> )	16,0	6,3	—	298—1300	[755]
(TaCr <sub>2</sub> )	17,65	5,45	-1,72	298— $T_{пл}$	[849]
(TeCl <sub>4</sub> )	33,2	—	—	298— $T_{пл}$	[124]
(TeCl <sub>4</sub> )	53,2	—	—	$T_{пл}$ —550	[124]
(TeO <sub>2</sub> )	15,58	3,48	-1,20	298— $T_{пл}$	[571]
(TeO <sub>2</sub> )	26,92	0,52	—	$T_{пл}$ —1146	[571]
(TeO <sub>2</sub> )	13,09	0,58	-2,83	298—2000	[854]
(TbF <sub>3</sub> )	26,75	5,85	-1,81	298—1383	[755]
(TbCl <sub>4</sub> )	30,35	3,24	-2,18	298— $T_{пл}$	[980]
(TbI <sub>4</sub> )	31,0	3,1	-1,47	298— $T_{пл}$	[755]
(TbO <sub>2</sub> )	16,65	2,13	-2,24	298—2500	[317, 522]
(Tb(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> )	25,0	55,2	—	623—897	[569]
(TbN)	11,34	2,28	-1,14	298—2000	[755]
(Tb <sub>2</sub> N <sub>4</sub> )	39,33	6,24	-5,33	298—2000	[755]
(TbCl <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	15,17	2,89	-2,21	298—1700	[755]
(TbCl <sub>4</sub> )	35,7	—	—	285— $T_{кип}$	—
(TbBr <sub>4</sub> )	25,45	0,24	-2,36	298—2000	[124]
(TbBr <sub>4</sub> )	32,75	15,66	—	$T_{пл}$ —423	[197]
(Tb <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	25,77	—	-1,58	>298	[197]
(Tb <sub>2</sub> ) <sub>α</sub>	17,7	41,34	—	298—379	[124]
(Tb <sub>2</sub> ) <sub>β</sub>	35,4	—	—	379—428	[124]
(Tb <sub>2</sub> ) <sub>γ</sub>	37,4	—	—	428—650	[124]

1	2	3	4	5	6
				298—2500	[817]
(TiI <sub>4</sub> )	25,82	—	—0,80	298—1264	[124]
(TiO) <sub>α</sub>	10,57	3,60	—1,86	1264—1800	[124]
(TiO) <sub>β</sub>	11,85	3,00	—	298—473	[124]
(Ti <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>α</sub>	7,31	53,52	—	473—1800	[124]
(Ti <sub>2</sub> C <sub>3</sub> ) <sub>β</sub>	34,68	1,30	—10,20	298—450	[124]
(Ti <sub>3</sub> O <sub>5</sub> ) <sub>α</sub>	35,47	29,5	—	450—1400	[124]
(Ti <sub>3</sub> O <sub>5</sub> ) <sub>β</sub>	41,60	8,0	—4,35	298—1800	[124]
(TiO <sub>2</sub> ) <sup>*32</sup>	17,97	0,28	—4,23	298—1300	[124]
(TiO <sub>2</sub> ) <sup>*33</sup>	17,83	0,50	—	298—420	[245]
(TiS <sub>2</sub> ) <sub>α</sub>	8,08	27,34	—	420—1010	[245]
(TiS <sub>2</sub> ) <sub>β</sub>	14,99	5,14	—	298—1800	[124]
(TiN)	11,91	0,94	—2,96	298—1800	[124]
(TiC)	11,83	0,80	—3,58	298—1800	[124]
(TiB <sub>2</sub> )	13,48	6,18	—4,17 <sup>*54</sup>	298—3190	[817]
(TiF) <sub>α</sub>	12,31	2,62	—	298—355	[463]
(TiF) <sub>β</sub>	5,29	17,78	—	355—595	[463]
{TiF}	16,08	—	—	T <sub>пл</sub> —850	[463]
{TiCl}	12,00	2,00	—	298—700	[463]
{TiCl}	14,2	—	—	700—850	[463]
{TiBr}	11,07	4,95	—	298—T <sub>пл</sub>	[463]
{TiBr}	25,25	—9,04	—	T <sub>пл</sub> —950	[463]
(TiI) <sub>α</sub>	11,56	3,32	—	298—451	[463]
(TiI) <sub>β</sub>	7,72	11,26	—	451—T <sub>пл</sub>	[463]
{TiI}	17,2	—	—	T <sub>пл</sub> —950	[463]
(TiI)	9,23	—	—0,3	298—1600	[907]
(Ti <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	31,52	0,85	—5,32	298—T <sub>пл</sub>	[856]
(UF <sub>4</sub> )	25,7	7,00	—0,06	298—1309	[399]
(UF <sub>6</sub> )	12,6	92,0	—	273—337	[399]
(UF <sub>6</sub> )	22,3	28,5	—	273—400	[399]
(UCl <sub>3</sub> )	20,8	7,75	1,05	298—900	[399]
(UCl <sub>4</sub> )	27,2	8,57	—0,79	298—800	[399]
{UCl <sub>4</sub> }	25,8	14,4	—	890—920	[399]
(UBr <sub>4</sub> )	31,4	4,92	—3,15	350—750	[399]
(UI <sub>4</sub> )	34,8	2,38	—4,72	380—720	[399]
{UI <sub>4</sub> }	39,6	—	—	820—870	[399]
(UO <sub>2</sub> )	19,20	1,62	—3,96	298—1500	[124]
(U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> )	67,5	8,83	—11,94	298—900	[399]
(UO <sub>3</sub> )	22,09	2,54	—2,97	298—900	[124, 244]
(UO <sub>2</sub> F <sub>2</sub> )	25,34	5,23	—1,02	298—1200	—
(US)	12,63	1,56	—0,905	298—2000	[847]
(U <sub>2</sub> S <sub>3</sub> )	29,8	3,85	—0,9	298—2000	—
(US <sub>2</sub> )	17,16	2,30	—	298—1833	[854]
(UC)	13,40	1,02	—1,46	298—2073	—
(U <sub>2</sub> C <sub>3</sub> )	29,9	3,06	—3,71	298—2050	—
(UC <sub>2</sub> )	16,5	2,04	—2,25	298—2050	—
(UB <sub>2</sub> )	25,58	—9,62	—8,48 <sup>*55</sup>	298—2300	[789]
(VCl <sub>2</sub> )	17,25	2,72	—0,71	298—1300	[124]
(VCl <sub>3</sub> )	22,99	3,92	—1,68	298—900	[124]
(VO)	11,32	3,22	—1,26	298—1700	[315]
(VO <sub>2</sub> ) <sub>α</sub>	14,96	—	—	298—345	[124]
(VO <sub>2</sub> ) <sub>β</sub>	17,85	1,70	—3,95	345—T <sub>пл</sub>	[124]
{VO <sub>2</sub> }	25,5	—	—	T <sub>пл</sub> —1900	[124]

	2	3	4	5	6
	29,35	4,76	-5,42	298-1800	[124]
$\langle V_2O_3 \rangle$	46,54	-3,90	-13,22	298- $T_{пл}$	[124]
$\langle V_2O_5 \rangle$	45,60	—	—	$T_{пл}$ -1500	[124]
$\{V_2O_5\}$	10,94	2,10	-2,21	298-1600	[124]
$\langle VN \rangle$	8,69	3,18	-1,7	298-2000	[848]
$\langle VC_{n,88} \rangle$	22,41	4,37	-1,66	298-1400	[769]
$\langle V_3Si \rangle$	17,08	2,78	-2,25	298-1950	[769]
$\langle VSi_2 \rangle$	17,48	6,79	—	298-1550	[124]
$\langle WO_3 \rangle$	10,37	2,06	-2,23 *58	298-2500	[99]
$\langle WC \rangle$	39,30	62,6	—	293-372	[219]
$\langle W(CO)_6 \rangle$	16,55	3,4	-1,0	298-1300	—
$\langle WS_2 \rangle$	42,94	9,36	-2,13	298-2200	[769]
$\langle W_5Si_3 \rangle$	16,21	2,64	-1,46	298-2200	[769]
$\langle WSi_2 \rangle$	18,46	1,44	-3,14	298-1200	[572]
$\langle WB_2 \rangle$	13,89	-0,78	-5,02	298-1200	[572]
$\langle WB \rangle$	39,27	2,08	-16,72	298-1200	[572]
$\langle W_2B_3 \rangle$	23,76	1,78	-1,36	298-1350	[901]
$\langle YF_3 \rangle$ *57	-76,35	50,86	+673,5	1350-1428	[901]
$\langle YF_3 \rangle$	31,96	-0,006	-0,115	1428-1873	[901]
$\{YF_3\}$	25,03	0,77	-2,90	298- $T_{пл}$	[927]
$\langle YCl_3 \rangle$	32,44	—	—	$T_{пл}$ -1100	[927]
$\{YCl_3\}$	10,9	1,55	-1,75	298-2200	—
$\langle YN \rangle$	22,63	2,23	-0,45	298- $T_{пл}$	—
$\langle YbCl_3 \rangle$	30,75	4,65	-4,1	298-1800	—
$\langle Yb_2O_3 \rangle$	14,5	5,5	—	298- $T_{пл}$	[463]
$\langle ZnCl_2 \rangle$	24,1	—	—	$T_{пл}$ -1000	[463]
$\{ZnCl_2\}$	12,6	10,4	—	298- $T_{пл}$	[463]
$\langle ZnBr_2 \rangle$	27,2	—	—	$T_{пл}$ -1000	[463]
$\{ZnBr_2\}$	11,71	1,22	-2,18	298-1600	[124]
$\langle ZnO \rangle$	12,16	1,24	-1,36	298-1200	[124]
$\langle ZnS \rangle$	9,08	—	-0,47	298-1500	[907]
$\langle ZnSO_4 \rangle$	21,9	18,2	—	298- $T_{пл}$	—
$\langle ZnTe \rangle$	11,11	2,61	—	298- $T_{пл}$	—
$\langle Zn_3N_2 \rangle$	19,00	22,5	—	273-700	[204]
$\langle ZnCO_3 \rangle$	9,3	33,0	—	298-—	[126]
$\langle Zn_2SiO_4 \rangle$	34,63	8,83	-7,24	298-1785	[902]
$\langle Zn_2TiO_4 \rangle$	39,82	5,54	-7,69	298-1800	[280]
$\langle ZnFe_2O_4 \rangle$	37,15	10,65	-3,82	298-1000	[17]
$\langle ZnWO_4 \rangle$	27,08	9,78	—	298-1110	[978]
$\langle ZrCl_4 \rangle$	31,92	—	-2,91	298- $T_{возг}$	[132]
$\langle ZrBr_4 \rangle$	25,5	15,1	—	298- $T_{возг}$	[120]
$\langle ZrO_2 \rangle \alpha$	16,64	1,80	-3,36	298-1478	[132]
$\langle ZrO_2 \rangle \beta$	17,80	—	—	1478-1850	[132]
$\langle ZrN \rangle$	11,10	1,68	-1,72	298-1700	[132]
$\langle ZrSiO_4 \rangle$	31,48	3,92	-8,08	298-1800	[132]
$\langle ZrB_2 \rangle$	15,79	4,22	-3,51	298-1200	[254]

\*1  $+0,2 \cdot 10^{-6} T^2$ . \*2  $0,15 \cdot 10^{-6} T^2$ . \*3 Андалузит. \*4 Кианит. \*5 Силлиманит. \*6  $92,25 \cdot 10^{-6} T^2$ . \*7  $0,6 \cdot 10^{-6} T^2$ . \*8 Муллит. \*9 Клаудетит. \*10 Кубический. \*11  $-0,18 \cdot 10^{-6} T^2$ . \*12  $-0,32 \cdot 10^{-6} T^2$ . \*13  $+18,17 \cdot 10^{-6} T^2$ . \*14  $+2,03 \cdot 10^{-6} T^2$ . \*15  $-8,0 \cdot 10^{-6} T^2$ . \*16  $9,36 \cdot 10^{-6} T^2$ . \*17  $-2,77 \cdot 10^{-6} T^2$ . \*18  $-2,29 \cdot 10^{-6} T^2$ . \*19  $-1,51 \cdot 10^{-6} T^2$ . \*20  $4,04 \cdot 10^{-6} T^2$ . \*21 Кальцит. \*22 Диопсид. \*23 Псевдоволластонит. \*24 Волластонит. \*25 Моноклинная. \*26 Тетрагональная. \*27 Гексагональная. \*28 Красный. \*29 Черный. \*30  $+5,66 \cdot 10^{-6} T^2$ . \*31  $-1,46 \cdot 10^{-6} T^2$ . \*32  $-1,54 \cdot 10^{-6} T^2$ . \*33  $-26,0 \cdot 10^{-6} T^2$ . \*34 Клиноэнстатит. \*35 Ромбический энстатит. \*36 Протоэнстатит. \*37  $-7,3 \cdot 10^{-6} T^2$ . \*38  $+56,35 \cdot 10^{-6} T^2$ . \*39  $-12,94 \cdot 10^{-6} T^2$ . \*40  $+0,09 \cdot 10^{-6} T^2$ . \*41  $-1,59 \cdot 10^{-6} T^2$ . \*42  $-1,34 \cdot 10^{-6} T^2$ . \*43  $\alpha$ -кварц. \*44  $\beta$ -кварц. \*45  $\alpha$ -кристобалит. \*46  $\beta$ -кристобалит. \*47  $\alpha$ -тридимит. \*48  $\beta$ -тридимит. \*49 Стекло. \*50 Жидкость. \*51  $1,96 \cdot 10^8 T^{-3}$ . \*52 Рутил. \*53 Анатаз. \*54  $-0,8 \cdot 10^{-6} T^2$ . \*55  $+5,86 \cdot 10^{-6} T^2$ . \*56  $-0,24 \cdot 10^{-6} T^2$ . \*57 Ромбический.

Приложение 6. Давление паров:  $\lg p = AT^{-1} + B \lg T + CT + D$

Вещество	Коэффициент, мм рт. ст.				Т, К	Литература
	A	B	C · 10 <sup>3</sup>	D		
1	2	3	4	5	6	7
(Ag)	-14 900	-0,85	—	12,20	298—T <sub>пл</sub>	[99]
{Ag}	-14 400	-0,85	—	11,70	T <sub>пл</sub> —T <sub>кип</sub>	[99]
{AgCl}	-11 830	-0,30	-1,02	12,39	298—T <sub>пл</sub>	[120]
{AgCl}	-11 320	-2,55	—	17,34	T <sub>пл</sub> —T <sub>кип</sub>	[120]
{AgBr}	-12 400	-2,97	—	19,33	T <sub>пл</sub> —T <sub>кип</sub>	[120]
{AgI}	-10 250	-3,52	—	20,09	T <sub>пл</sub> —T <sub>кип</sub>	[120]
{Al}	-16 380	-1,0	—	12,32	T <sub>пл</sub> —T <sub>кип</sub>	[446]
{AlF <sub>3</sub> }	-16 700	-3,02	—	23,27	298—T <sub>кип</sub>	[646]
{Al <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub> }	-6 360	3,77	-6,12	9,66	298—T <sub>воз</sub>	[120]
{Al <sub>2</sub> Br <sub>6</sub> }	-5 280	-1,75	-4,08	20,81	298—T <sub>пл</sub>	[120]
{Al <sub>2</sub> I <sub>6</sub> }	-5 280	-12,59	—	46,70	T <sub>пл</sub> —T <sub>кип</sub>	[120]
{Al <sub>2</sub> I <sub>6</sub> }	-7 150	10,12	-4,96	17,76	298—T <sub>пл</sub>	[120]
{Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> }	-6 760	-11,89	—	46,67	T <sub>пл</sub> —T <sub>кип</sub>	[120]
{Am}	-13 700	-1,0	—	13,97	1103—1453	[355]
{AmF <sub>3</sub> }	-24 600	-7,05	—	36,87	1100—1300	[355]
{As <sub>4</sub> }	-6 160	—	—	9,82	600—900	[58, 120]
{AsF <sub>3</sub> }	-4 150	-18,26	—	61,38	265—292	[25]
{AsF <sub>5</sub> }	-1 088	—	—	7,72	T <sub>пл</sub> —T <sub>кип</sub>	[120]
{AsCl <sub>3</sub> }	-2 660	-5,83	—	24,76	T <sub>пл</sub> —T <sub>кип</sub>	[120]
{As <sub>2</sub> O <sub>3</sub> } <sup>*1</sup>	-5 282	—	—	10,91	373—573	[539]
{As <sub>2</sub> O <sub>5</sub> } <sup>*2</sup>	-5 452	—	—	11,468	488—573	[539]
{As <sub>2</sub> S <sub>3</sub> }	-5 100	—	—	4,67	450—600	[92]
{Au}	-19 820	-0,306	-0,16	1,81	298—T <sub>пл</sub>	[120, 58]
{Au}	-19 280	-1,01	—	12,38	T <sub>пл</sub> —T <sub>кип</sub>	[120]
(B)	-29 900	-1,0	—	13,88	1000—T <sub>пл</sub>	[589, 409]
{BCl <sub>3</sub> }	-2 115	-7,04	—	27,56	T <sub>пл</sub> —T <sub>кип</sub>	[120]
{BBr <sub>3</sub> }	-2 710	-7,04	—	28,36	T <sub>пл</sub> —T <sub>кип</sub>	[120]
{BI <sub>3</sub> }	-3 342	-5,4	—	24,31	T <sub>пл</sub> —T <sub>кип</sub>	[6]
{Ba}	-9 730	—	—	7,83	750—T <sub>пл</sub>	[159]
{Ba}	-9 340	—	—	7,42	T <sub>пл</sub> —	[159]
{BaF <sub>2</sub> }	-20 330	-5,03	—	28,04	T <sub>пл</sub> —T <sub>кип</sub>	[25]
{BaO}	-21 900	—	—	9,99	1200—1700	[120]
{Be}	-16 730	—	0,145	9,065	1000—1557	[89]
{Be}	-17 000	-0,775	—	11,90	1557—2670	[89, 58]
{BeF <sub>2</sub> }	-13 000	-3,98	—	24,56	T <sub>пл</sub> —T <sub>кип</sub>	[217, 498]
{BeCl <sub>2</sub> }	-7 870	-5,03	—	27,15	298—T <sub>пл</sub>	[25]
{BeCl <sub>2</sub> }	-7 220	-5,03	—	26,28	T <sub>пл</sub> —T <sub>кип</sub>	[25]
{BeCl <sub>4</sub> }	-8 970	-7,65	—	37,0	298—T <sub>пл</sub>	[25]
{BeBr <sub>2</sub> }	-7 650	-5,03	—	27,15	298—T <sub>пл</sub>	[25]
{BeBr <sub>2</sub> }	-6 570	-5,03	—	25,63	298—T <sub>пл</sub>	[25]
{Be <sub>2</sub> Br <sub>4</sub> }	-8 320	-7,65	—	35,9	T <sub>пл</sub> —T <sub>кип</sub>	[25]
{Be <sub>2</sub> I <sub>4</sub> }	-7 000	-5,03	—	26,5	298—T <sub>возг</sub>	[25]
{BeI <sub>2</sub> }	-5 800	-5,03	—	24,96	298—T <sub>пл</sub>	[25]
{Be <sub>2</sub> I <sub>4</sub> }	-8 520	-7,65	—	35,9	T <sub>пл</sub> —T <sub>кип</sub>	[25]
{Bi}	-10 400	-1,26	—	12,35	298—T <sub>пл</sub>	[350]
{Bi <sub>2</sub> }	-10 730	-3,02	—	18,1	T <sub>пл</sub> —T <sub>кип</sub>	[350]
{BiCl <sub>3</sub> }	-6 200	—	—	12,83	298—T <sub>пл</sub>	[467]
{BiCl <sub>3</sub> }	-5 980	-7,04	—	31,38	T <sub>пл</sub> —T <sub>кип</sub>	[120]

1	2	3	4	5	6	7
{BiBr <sub>3</sub> }	-6 190	-7,04	—	31,40	$T_{пл}-T_{кип}$	[120]
{CCl <sub>4</sub> }	-2 400	-5,30	—	23,60	$T_{пл}-T_{кип}$	[120]
{CBr <sub>4</sub> } *3	-2 841	—	—	9,386	295-319	[444]
{CBr <sub>3</sub> } *4	-2 579	—	—	8,567	321-329	[444]
{CS <sub>2</sub> }	-1 865	-3,13	—	16,55	$T_{пл}-T_{кип}$	[120]
{Ca}	-9 350	-1,39	—	12,82	298- $T_{пл}$	[99]
{Ca}	-8 920	-1,39	—	12,45	$T_{пл}-T_{кип}$	[99]
{CaF <sub>2</sub> } $\alpha$	-23 600	-4,525	—	27,41	298-1424	—
{CaF <sub>2</sub> } $\beta$	-23 350	-4,525	—	27,23	1424- $T_{пл}$	[612, 442]
{CaF <sub>2</sub> }	-21 800	-4,525	—	26,31	$T_{пл}-T_{кип}$	[25]
{CaCl <sub>2</sub> }	-13 570	—	—	9,22	1110-1281	[520]
{Cd}	-5 908	-0,232	-0,284	9,717	298-594	[58, 120]
{Cd}	-5 819	-1,257	—	12,287	594-1050	[58, 120]
{CdF <sub>2</sub> }	-16 170	-5,03	—	27,50	$T_{пл}-T_{кип}$	[25]
{CdCl <sub>2</sub> }	-9 270	-2,11	—	17,46	298- $T_{пл}$	[177]
{CdCl <sub>2</sub> }	-9 183	-5,04	—	29,907	$T_{пл}-T_{кип}$	[418]
{CdBr <sub>2</sub> }	-8 250	-2,5	—	18,15	298- $T_{пл}$	[25]
{CdBr <sub>2</sub> }	-7 150	-2,5	—	16,85	$T_{пл}-T_{кип}$	[25]
{CdI <sub>2</sub> }	-7 530	-2,5	—	18,01	298- $T_{пл}$	[25]
{CdI <sub>2</sub> }	-6 720	-2,5	—	16,79	$T_{пл}-T_{кип}$	[25]
{CdS}	-11 460	-2,5	—	16,06	298-1200	[92]
{Ce}	-20 304	—	—	8,207	1611-2038	[464]
{CeF <sub>3</sub> }	-20 460	—	—	12,09	1374-1637	[984]
{CeCl <sub>3</sub> }	-18 750	-7,05	—	36,38	298- $T_{пл}$	[618]
{CeBr <sub>3</sub> }	-18 000	-7,05	—	36,49	298- $T_{пл}$	[618]
{Co}	-22 209	—	-0,223	10,817	298- $T_{пл}$	[52]
{CoCl <sub>2</sub> }	-14 150	-5,03	—	27,06	$T_{пл}-T_{кип}$	[208]
{CoCl <sub>2</sub> }	-11 050	-1,31	—	14,56	298- $T_{пл}$	[235, 556, 570]
{Cr}	-20 680	-0,62	-0,58	15,14	298- $T_{пл}$	[49]
{CrCl <sub>2</sub> }	-13 800	-5,03	—	27,70	$T_{пл}-T_{кип}$	[49]
{CrCl <sub>3</sub> }	-13 950	-0,73	-0,77	17,49	298- $T_{возг}$	[49]
{CrI <sub>2</sub> }	-16 080	-3,53	—	25,92	298- $T_{пл}$	[3]
{CrO <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> }	-3 340	-9,08	—	34,94	$T_{пл}-T_{кип}$	[120]
{CrO <sub>3</sub> }	-10 300	—	—	20,14	448-468	[492]
{Cr(CO) <sub>6</sub> }	-3 738	—	—	11,75	274-311	[982]
{Cs}	-4 075	-1,45	—	11,38	280-1000	[58]
{CsF}	-10 930	-2,12	—	17,51	298- $T_{пл}$	[594]
{CsF}	-9 950	-2,84	—	18,62	$T_{пл}-T_{кип}$	—
{CsCl}	-10 800	-3,02	—	19,99	700- $T_{пл}$	[38, 177, 25]
{CsCl}	-9 815	-3,52	—	20,38	$T_{пл}-T_{кип}$	[25, 38]
{CsBr}	-10 950	-3,02	—	20,02	700- $T_{пл}$	[38, 25]
{CsBr}	-10 080	-3,52	—	20,56	$T_{пл}-T_{кип}$	[25, 38]
{CsI}	-10 420	-3,02	—	19,70	600- $T_{пл}$	[38, 25]
{CsI}	-9 678	-3,52	—	20,35	$T_{пл}-T_{кип}$	[85]
{Cu}	-17 770	-0,86	—	12,29	298- $T_{пл}$	[85]
{Cu}	-17 520	-1,21	—	13,21	$T_{пл}-T_{кип}$	[25]
{CuCl}	-10 170	—	—	8,04	1000-1900	[619]
{Cu <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> }	-8 156	—	—	11,235	548-658	[619]
{Cu <sub>3</sub> Br <sub>3</sub> } $\alpha$	-7 674	—	—	9,693	578-658	[619]
{Cu <sub>3</sub> Br <sub>3</sub> } $\beta$	-6 756	—	—	8,30	670-704	[619]

1	2	3	4	5	6	7	8
				7,787	—	[619]	{KF}
	-6 309	—	—	11,14	629	[619]	{KF}
{Cu <sub>3</sub> Br <sub>3</sub> } <sub>γ</sub>	-9 463	—	—	9,41	643—670	[619]	{KCl}
{Cu <sub>3</sub> I <sub>3</sub> } <sub>α</sub>	-8 351	—	—	8,678	684—770	[619]	
{Cu <sub>3</sub> I <sub>3</sub> } <sub>β</sub>	-7 853	—	—	16,89	298—T <sub>пл</sub>	[52]	
{Cu <sub>3</sub> I <sub>3</sub> } <sub>γ</sub>	-21 080	-2,14	—	13,27	T <sub>пл</sub> —T <sub>кип</sub>	[52]	{KCl}
{Fe}	-19 710	-1,27	—	26,53	T <sub>пл</sub> —T <sub>кип</sub>	[322]	{KBr}
{Fe}	-9 475	-5,23	—			[120]	{KBr}
{FeCl <sub>2</sub> }			—	58,898	298—T <sub>пл</sub>	[210]	
{Fe <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub> } <sup>*5</sup>	-10 754	-12,64	—	25,59	298—T <sub>пл</sub>	[621]	
{FeI <sub>2</sub> }	-12 180	-5,03	—			[421]	{KI}
			—	27,185	T <sub>пл</sub> —T <sub>кип</sub>	[421]	{KI}
{FeI <sub>2</sub> }	-8 750	-5,536	—	8,42	298—T <sub>кип</sub>	[559]	{KOH}
{Fe(CO) <sub>5</sub> }	-2 075	—	—			[120]	{La}
			—	11,42	298—T <sub>пл</sub>	[234]	{La}
{Ga}	-14 330	-0,844	—	29,14	T <sub>пл</sub> —T <sub>кип</sub>	[25]	{LaCl <sub>3</sub> }
{GaCl <sub>3</sub> }	-4 886	-6,44	—	28,69	T <sub>пл</sub> —T <sub>кип</sub>	[25]	{LaBr <sub>3</sub> }
{GaBr <sub>3</sub> }	-4 700	-6,44	—	13,28	298—T <sub>пл</sub>	[215]	{LaI <sub>3</sub> }
{Ge}	-20 150	-0,91	—	12,87	T <sub>пл</sub> —T <sub>кип</sub>	[215]	{Li}
{Ge}	-18 700	-1,16	—	34,27	T <sub>пл</sub> —T <sub>кип</sub>	[120]	
{GeCl <sub>4</sub> }	-2 940	-9,08	—	35,00	T <sub>пл</sub> —T <sub>кип</sub>	[120]	
{GeBr <sub>4</sub> }	-3 690	-9,05	—	22,73	298—T <sub>пл</sub>	[108]	{LiF}
{GeI <sub>4</sub> }	-4 920	-4,02	—	10,78	500—T <sub>пл</sub>	[469]	{LiCl}
{GeS}	-8 350	—	—	10,78	500—T <sub>пл</sub>		{LiBr}
{H <sub>2</sub> O}	-2 900	-4,65	—	22,613	T <sub>пл</sub> —T <sub>кип</sub>	—	{LiI}
{H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> }	-3 560	-7,04	—	29,68	T <sub>пл</sub> —	[120]	{Mg}
{H <sub>2</sub> S <sub>2</sub> }	-1 850	—	—	8,26	273—T <sub>кип</sub>	[31]	{Mg}
{Hf} <sub>α</sub>	-32 000	-0,5	—	11,81	298—2023	[585]	{MgF <sub>2</sub> }
{Hf} <sub>β</sub>	-31 630	-0,5	—	11,63	2023—T <sub>пл</sub>	[585]	{MgF <sub>2</sub> }
{Hf}	-29 830	—	—	9,20	T <sub>пл</sub> —T <sub>кип</sub>	—	{MgCl <sub>2</sub> }
{HfCl <sub>4</sub> }	-5 197	—	—	11,71	476—681	[584]	{MgBr <sub>2</sub> }
{HfI <sub>4</sub> } <sub>α</sub>	-10 700	—	—	19,56	575—597	[236]	{MgI <sub>2</sub> }
{HfI <sub>4</sub> } <sub>β</sub>	-7 360	—	—	13,97	598—645	[236]	{Mn} <sup>*6</sup>
{Hg}	-3 305	-0,795	—	10,355	298—T <sub>кип</sub>	[30, 46]	{Mn}
{HgCl <sub>2</sub> }	-4 580	-2,0	—	16,39	298—T <sub>пл</sub>	[203, 177]	{MnF <sub>2</sub> }
			—			[120, 177]	{MnCl <sub>2</sub> }
{HgBr <sub>2</sub> }	-4 500	0,05	-1,51	11,47	298—T <sub>пл</sub>	[120, 177]	
			—	24,18	T <sub>пл</sub> —T <sub>кип</sub>	[120]	{Mo}
{HgBr <sub>2</sub> }	-4 370	-5,03	—	30,27	298—T <sub>пл</sub>	[120]	{MoF <sub>5</sub> }
{HgI <sub>2</sub> } <sup>7</sup>	-5 690	-6,47	—	25,72	T <sub>пл</sub> —T <sub>кип</sub>	[120]	{MoF <sub>6</sub> }
{HgI <sub>2</sub> }	-4 620	-5,53	—	17,715	298—T <sub>пл</sub>	[23]	
{I <sub>2</sub> }	-3 578	-2,51	—	23,65	T <sub>пл</sub> —T <sub>кип</sub>	[23, 120]	{MoOF <sub>4</sub> }
{I <sub>2</sub> }	-3 205	-5,18	—	9,79	T <sub>пл</sub> —T <sub>кип</sub>	[7]	{MoOF <sub>4</sub> }
{In}	-12 580	-0,45	—	8,03	T <sub>пл</sub> —T <sub>кип</sub>	[194]	{MoCl <sub>5</sub> } <sup>7</sup>
{InCl}	-4 640	—	—	13,62	500—T <sub>возг</sub>	[194]	{MoO <sub>3</sub> }
{InCl <sub>3</sub> }	-8 270	—	—	16,31	298—T <sub>пл</sub>	[346]	
{InBr}	-6 470	-2,01	—	7,84	T <sub>пл</sub> —T <sub>кип</sub>	[194]	{MoO <sub>3</sub> }
{InBr <sub>2</sub> }	-4 480	—	—	11,67	500—T <sub>возг</sub>	[194]	
{InBr <sub>3</sub> }	-5 670	—	—	15,74	298—T <sub>пл</sub>	[346]	
{InI}	-6 730	-1,97	—	13,18	298—T <sub>пл</sub>	[585, 511]	{Na}
{Ir}	-35 070	-0,7	—			[449]	{NaF}
			—	7,952	T <sub>пл</sub> —T <sub>кип</sub>	[58]	{NaF}
{IrF <sub>6</sub> }	-1 657	—	—	11,58	350—1050		
{K}	-4 770	-1,37	—				



Продолжение приложения 6

2	3	4	5	6	7
-12 930	-2,06	—	17,30	298— $T_{пл}$	[594, 177]
-11 570	-2,32	—	16,90	$T_{пл}$ — $T_{кип}$	—
-12 230	-3,0	—	20,34	298— $T_{пл}$	[168, 120, 19]
-10 710	-3,0	—	18,91	$T_{пл}$ — $T_{кип}$	[168, 120]
-11 110	-2,0	—	16,60	298— $T_{пл}$	[276]
-10 180	-3,0	—	18,67	$T_{пл}$ — $T_{кип}$	[120, 276]
-11 000	-2,0	—	16,99	298— $T_{пл}$	[276]
-10 050	-3,52	—	20,41	$T_{пл}$ — $T_{кип}$	[120]
-10 230	-5,03	—	25,42	$T_{пл}$ — $T_{кип}$	[120]
-22 120	-0,33	—	10,39	298— $T_{пл}$	—
-21 530	-0,33	—	9,89	$T_{пл}$ — $T_{кип}$	{339, 464, 454}
-19 040	-7,05	—	36,20	298— $T_{пл}$	[618]
-18 780	-7,05	—	36,83	298— $T_{пл}$	[618]
-18 390	-7,05	—	37,00	298— $T_{пл}$	[618]
-8 415	-1,0	—	11,34	$T_{пл}$ — $T_{кип}$	[290, 167]
-14 560	-4,02	—	23,56	$T_{пл}$ — $T_{кип}$	[120]
-10 760	-4,02	—	22,30	$T_{пл}$ — $T_{кип}$	[120]
-10 170	-3,52	—	20,55	$T_{пл}$ — $T_{кип}$	[120]
-11 110	-3,52	—	21,70	$T_{пл}$ — $T_{кип}$	[120]
-7 780	-0,855	—	11,41	298— $T_{пл}$	{58, 253}
-7 550	-1,41	—	12,79	$T_{пл}$ — $T_{кип}$	{58, 253}
-20 600	-2,11	—	19,06	298—1536	—
-18 150	-3,9	—	23,17	1536—2605	—
-10 840	-5,03	—	25,53	$T_{пл}$ — $T_{кип}$	[120]
10 930	-5,03	—	26,07	$T_{пл}$ — $T_{кип}$	[25]
-8 090	-5,03	—	25,18	$T_{пл}$ — $T_{кип}$	[25]
-14 920	-1,96	—	16,19	298— $T_{пл}$	[99]
-14 520	-3,02	—	19,24	$T_{пл}$ — $T_{кип}$	[99]
-17 400	-3,02	—	22,06	298— $T_{пл}$	[432]
-10 606	-4,33	—	23,68	$T_{пл}$ — $T_{кип}$	{322, 120}
-34 700	-0,236	-0,145	11,66	298— $T_{пл}$	[99]
-2 772	—	—	8,58	$T_{пл}$ — $T_{кип}$	[449]
-1 500	—	—	7,76	$T_{пл}$ — $T_{кип}$	[449, 120]
-2 854	—	—	9,21	313— $T_{пл}$	[449]
-2 671	—	—	8,716	$T_{пл}$ — $T_{кип}$	[449]
-5 210	—	—	13,1	298— $T_{пл}$	[33]
-15 230	-4,02	—	27,16	298— $T_{пл}$	[340, 250]
-12 480	-4,02	—	24,60	$T_{пл}$ — $T_{кип}$	[419, 239]
-5 780	-1,18	—	11,50	298— $T_{кип}$	{312, 58}
-14 960	-2,01	—	17,53	298— $T_{пл}$	[594, 177]
-13 500	-2,52	—	17,93	$T_{пл}$ — $T_{кип}$	[177, 120]

1	2	3	4	5	6	7	1
(NaCl)	-12 440	-0,90	-0,46	14,31	298— $T_{пл}$	[120, 276]	{PbBr <sub>2</sub> }
{NaCl}	-11 530	-3,48	—	20,77	$T_{пл}$ — $T_{кип}$	[120, 168]	{PbI <sub>2</sub> }
(NaBr)	-12 100	-3,0	—	20,39	298— $T_{пл}$	[168]	{PbI <sub>2</sub> }
{NaBr}	-10 500	-3,0	—	18,81	$T_{пл}$ — $T_{кип}$	[120]	{PbO}
{NaBr}	-9 687	—	—	8,957	1143—1403	[20]	{PbS}
{NaI}	-10 740	-3,52	—	20,96	$T_{пл}$ — $T_{кип}$	[120]	(Pd)
{NaOH}	-7 520	—	—	7,43	1280—1700	[120]	
(Nb)	-37 650	+0,715	-0,166	8,94	298— $T_{пл}$	[99]	{Pd}
(NbF <sub>5</sub> )	-4 900	—	—	14,397	298— $T_{пл}$	[111]	{Po}
{NbF <sub>5</sub> }	-2 780	—	—	8,37	$T_{пл}$ — $T_{кип}$	[111]	{Pr}
(NbCl <sub>4</sub> )	-6 870	—	—	12,30	577—651	[322a]	{PrCl <sub>3</sub> }
(NbCl <sub>5</sub> )	-4 370	—	—	11,51	403— $T_{пл}$	[206, 2]	{PrBr <sub>3</sub> }
{NbCl <sub>5</sub> }	-2 870	—	—	8,37	$T_{пл}$ — $T_{кип}$	[206, 2]	{PrI <sub>3</sub> }
(NbOCl <sub>3</sub> )	-5 330	—	—	11,67	298— $T_{возг}$	[602]	{Pt}
{NbBr <sub>5</sub> }	-4 085	—	—	9,33	$T_{пл}$ — $T_{кип}$	[2]	{Pt}
(NdCl <sub>3</sub> )	-18 220	-7,05	—	36,27	298— $T_{пл}$	[618]	{Pu}
(NdBr <sub>3</sub> )	-17 650	-7,05	—	36,51	298— $T_{пл}$	[618]	{PuF <sub>3</sub> }
(NdI <sub>3</sub> )	-17 490	-7,05	—	36,61	298— $T_{пл}$	[618]	
(Ni)	-22 500	-0,96	—	13,60	298— $T_{пл}$	[107]	{PuF <sub>6</sub> }
{Ni}	-22 400	-2,01	—	16,95	$T_{пл}$ — $T_{кип}$	—	{PuCl <sub>3</sub> }
(NiF <sub>2</sub> )	-14 650	-3,02	—	20,28	298— $T_{пл}$	[478]	{PuCl <sub>3</sub> }
(NiCl <sub>2</sub> )	-13 300	-2,68	—	21,88	298— $T_{возг}$	[322, 120]	{PuBr <sub>3</sub> }
(NiBr <sub>2</sub> )	-13 110	-1,71	-0,35	16,68	298— $T_{возг}$	[207]	{PuBr <sub>3</sub> }
{Ni(CO) <sub>4</sub> }	-1 530	—	—	7,73	298— $T_{кип}$	[120]	{Rb}
(NpF <sub>6</sub> )	-2 892	-2,7	—	18,48	273—327	[567]	{RbF}
{NpF <sub>6</sub> }	-1 913	-2,347	—	14,613	328—350	[567]	{RbF}
(Os)	-39 880	—	—	10,365	2157—2592	[451]	{RbCl}
{OsF <sub>5</sub> }	-3 429	—	—	9,75	$T_{пл}$ — $T_{кип}$	[449]	{RbCl}
(OsF <sub>6</sub> )	-1 858	—	—	8,726	273— $T_{пл}$	[449]	
{OsF <sub>6</sub> }	-1 473	—	—	7,47	$T_{пл}$ — $T_{кип}$	[449]	{RbBr}
(OsO <sub>4</sub> ) *7	-2 955	—	—	9,64	273—329	[120]	{RbBr}
(OsO <sub>4</sub> ) *8	-2 580	—	—	10,70	273—315	[120]	
{OsO <sub>4</sub> }	-2 065	—	—	8,01	$T_{пл}$ — $T_{кип}$	[120]	{RbI}
(P <sub>4</sub> ) *8	-3 530	-3,5	—	19,09	298— $T_{пл}$	[44, 120]	{Re}
(P <sub>4</sub> ) *9	-7 420	—	—	12,85	298— $T_{пл}$	[120]	{ReF <sub>5</sub> }
(P <sub>4</sub> ) *10	-5 600	—	—	11,00	298— $T_{пл}$	[120]	{ReF <sub>6</sub> }
{P <sub>4</sub> }	-2 740	—	—	7,84	298— $T_{пл}$	[120]	{ReF <sub>7</sub> }
{PCl <sub>3</sub> }	-2 370	-5,14	—	22,74	$T_{пл}$ — $T_{кип}$	[120]	{ReF <sub>7</sub> }
(PCl <sub>5</sub> )	-3 520	—	—	11,035	273— $T_{кип}$	[120]	{ReF <sub>7</sub> }
(P <sub>4</sub> O <sub>10</sub> ) *11	-4 940	—	—	10,70	373—432	[25]	{ReOF <sub>4</sub> }
(P <sub>4</sub> O <sub>10</sub> ) <sub>α</sub> *12	-8 250	—	—	12,55	298—631	[120]	{ReOF <sub>4</sub> }
{POCl <sub>3</sub> }	-1 830	—	—	7,72	298—842	[120]	{ReOF <sub>5</sub> }
{Pb}	-10 130	-0,985	—	11,16	273— $T_{кип}$	[120]	{ReOF <sub>5</sub> }
{PbF <sub>2</sub> }	-11 800	-5,03	—	26,48	$T_{пл}$ — $T_{кип}$	[77, 58, 120]	{ReO <sub>2</sub> F <sub>3</sub> }
{PbCl <sub>2</sub> }	-9 890	-0,95	-0,91	15,36	298— $T_{пл}$	[120]	{Re <sub>2</sub> O <sub>7</sub> }
{PbCl <sub>2</sub> }	-10 000	-6,65	—	31,60	$T_{пл}$ — $T_{кип}$	[120]	{Rh}
(PbBr <sub>2</sub> )	-9 320	-2,08	-0,34	18,44	298— $T_{пл}$	[120, 177]	{Ru}
						[100, 120]	{RuCl <sub>3</sub> }
							{S <sub>2</sub> }
							{S <sub>2</sub> }
							{S <sub>r</sub> } *13

Продолжение приложения 6

2	3	4	5	6	7
-9 540	-6,76	—	31,67	$T_{пл} - T_{кип}$	[120]
-9 340	-2,35	-0,32	19,68	298— $T_{пл}$	[120, 177]
-10 000	-9,21	—	39,80	$T_{пл} - T_{кип}$	[120]
-13 480	-0,92	-0,35	14,36	298— $T_{пл}$	[120]
-13 300	-0,81	-0,43	14,85	298—1200	[120, 252, 92]
-19 800	-0,755	—	11,82	298— $T_{пл}$	[423, 511, 473]
-17 500	+1,0	—	4,81	$T_{пл} - T_{кип}$	—
-5 810	-1,0	—	10,70	$T_{пл} - T_{кип}$	[351]
-17 190	—	—	8,10	1425—1692	[99]
-18 490	-7,05	—	36,31	298— $T_{пл}$	[618]
-17 800	-7,05	—	36,53	298— $T_{пл}$	[618]
-17 470	-7,05	—	36,66	298— $T_{пл}$	[618]
-28 460	-1,27	—	14,33	298— $T_{пл}$	[58]
-27 890	-1,77	—	15,71	$T_{пл} - T_{кип}$	[58]
-17 590	—	—	7,90	1392—1793	[99]
-24 950	-7,05	—	36,91	298— $T_{пл}$	[355, 185]
-23 500	-6,45	—	34,47	$T_{пл} - 200$	[185]
-18 270	-5,34	—	32,60	298— $T_{пл}$	[185]
-15 490	-6,45	—	31,76	$T_{пл} - T_{кип}$	[185]
-17 460	-5,34	—	31,32	298— $T_{пл}$	[185]
-15 030	-6,45	—	32,34	$T_{пл} - T_{кип}$	[185]
-4 688	-1,76	—	13,07	813—1258	[658]
-12 600	-2,66	—	19,59	298— $T_{пл}$	[594]
-11 230	-2,66	—	18,26	$T_{пл} - T_{кип}$	—
-11 670	-3,0	—	20,157	298— $T_{пл}$	[168]
-10 300	-3,0	—	18,77	$T_{пл} - T_{кип}$	[168, 210]
-11 510	-3,0	—	20,155	298— $T_{пл}$	[168]
-10 220	-3,0	—	18,805	$T_{пл} - T_{кип}$	[168, 120]
-10 280	-3,52	—	20,64	$T_{пл} - T_{кип}$	[120]
-40 800	-1,16	—	14,20	298—3000	[410]
-3 037	—	—	9,025	$T_{пл} - T_{кип}$	[449]
-1 489	—	—	7,73	$T_{пл} - T_{кип}$	[449]
-2 206	-1,47	—	13,045	259— $T_{пл}$	[566]
-244,3	+9,91	—	-21,585	$T_{пл} - T_{кип}$	[566]
-3 888	—	—	11,88	323— $T_{пл}$	[449]
-3 206	—	—	10,09	$T_{пл} - T_{кип}$	[449]
-1 959	—	—	8,62	303— $T_{пл}$	[449]
-1 679	—	—	7,73	$T_{пл} - T_{кип}$	[449]
-3 437	—	—	10,36	$T_{пл} - T_{кип}$	[492]
-6 775	—	—	13,67	413—478	[473, 511, 585]
-29 360	-0,88	—	13,50	298— $T_{пл}$	[451]
-32 770	—	—	10,38	1940—2377	[434]
-16 750	-4,63	—	30,53	298—1000	[21, 120]
-6 750	—	—	11,32	298— $T_{пл}$	[21, 122]
-6 975	-1,53	-1,0	16,22	$T_{пл} - T_{кип}$	[21]
-4 830	-5,0	—	23,88	$T_{пл} - T_{кип}$	[21]

1	2	3	4	5	6	7	8	9
				11,44	273— $T_{\text{пл}}$	[120]	( $\text{Te}_2\text{O}_7$ )	-7 205
	-2 680	—	—	11,97	273— $T_{\text{пл}}$	[120]	( $\text{Te}_2\text{O}_7$ )	-3 570
( $\text{SO}_3$ ) $\alpha$	-2 860	—	—	14,00	273— $T_{\text{пл}}$	[120]	( $\text{Te}_2$ )	-9 175
( $\text{SO}_3$ ) $\beta$	-3 610	—	—	9,90	$T_{\text{пл}}-T_{\text{кип}}$	[120]	( $\text{Te}_2$ )	-7 830
( $\text{SO}_3$ ) $\gamma$	-2 230	—	—	7,65	$T_{\text{пл}}-T_{\text{кип}}$	[120]	( $\text{TeF}_4$ )	-3 174
{ $\text{SO}_3$ }	-2 230	—	—	10,59	$T_{\text{пл}}-T_{\text{кип}}$	[120]	( $\text{TeF}_4$ )	-1 787
{ $\text{SO}_2\text{Cl}_2$ }	-1 660	—	—	6,37	500— $T_{\text{пл}}$	[99]	( $\text{TeF}_4$ )	-1 460
{ $\text{Sb}_x$ } <sup>*13</sup>	-10 320	—	—	22,40	$T_{\text{пл}}-T_{\text{кип}}$	[99]	( $\text{TeCl}_2$ )	-3 350
{ $\text{Sb}_x$ } <sup>*13</sup>	-6 500	—	—	2,81	298— $T_{\text{пл}}$	[120]	( $\text{TeCl}_2$ )	-13 940
{ $\text{Sb}_4$ }	-11 560	-3,52	—	29,48	298— $T_{\text{пл}}$	[120]	( $\text{TeO}_2$ )	-30 200
( $\text{SbCl}_3$ )	-3 460	3,88	-5,6	8,56	$T_{\text{пл}}-T_{\text{кип}}$	[120]	(Th)	-12 900
{ $\text{SbCl}_3$ }	-3 770	-7,04	—	23,68	$T_{\text{пл}}-350$	[120]	( $\text{ThCl}_4$ )	-7 980
{ $\text{SbCl}_5$ }	-2 530	—	—	8,25	$T_{\text{пл}}-T_{\text{кип}}$	[983]	( $\text{ThCl}_4$ )	-9 630
{ $\text{SbBr}_3$ }	-4 760	-4,54	—	12,195	474—674	[239]	( $\text{ThBr}_4$ )	-7 550
{ $\text{SbI}_3$ }	-3 600	—	—	11,312	742—839	[120]	( $\text{ThBr}_4$ )	-6 890
( $\text{Sb}_4\text{O}_6$ ) <sup>*14</sup>	-10 360	—	—	5,137	742—914	[120]	( $\text{ThO}_2$ )	-31 600
( $\text{Sb}_4\text{O}_6$ ) <sup>*15</sup>	-9 625	—	—	13,07	929—1073	[120]	( $\text{Ti}$ ) $\beta$	-24 400
{ $\text{Sb}_4\text{O}_6$ }	-3 900	—	—		1607— $T_{\text{пл}}$	[554, 623, 339]	{Ti}	-23 200
(Sc) $\beta$	-19 700	-1,0	—	14,37		[25]	( $\text{TiF}_4$ )	-5 332
				14,35	1065—1233	[25]	( $\text{TiCl}_2$ )	-15 230
( $\text{ScCl}_3$ )	-14 200	—	—	14,17	1042—1200	[25]	( $\text{TiCl}_2$ )	-13 110
( $\text{ScBr}_3$ )	-13 780	—	—	8,09	1010—1180	[25]	( $\text{TiCl}_2$ )	-2 919
( $\text{ScI}_3$ )	-13 340	—	—	9,44	$T_{\text{пл}}-T_{\text{кип}}$	[28]	( $\text{TiCl}_4$ )	-3 621
{ $\text{Se}_x$ } <sup>* 16</sup>	-4 990	—	—	10,98	$T_{\text{пл}}-T_{\text{кип}}$	[183]	( $\text{TiBr}_4$ )	-12 500
{ $\text{SeF}_6$ }	-2 457	—	—	10,78	420—492	[492]	( $\text{TiI}_4$ )	-3 054
( $\text{SeO}_2$ ) $\alpha$	-4 995	—	—		$T_{\text{пл}}-T_{\text{кип}}$	[502, 468]	( $\text{TiI}_4$ )	-12 550
{Si}	-20 900	-0,565	—	12,35		[6]	( $\text{TiI}_4$ )	-9 300
				7,64	298— $T_{\text{пл}}$	[119]	( $\text{TiI}_4$ )	-7 710
(Si)	-23 550	-0,565	—	23,38	273—333	[6]	( $\text{TiF}$ )	-7 370
{ $\text{SiCl}_4$ }	-1 572	—	—	13,76	$T_{\text{пл}}-T_{\text{кип}}$	[405, 517]	( $\text{TiCl}$ )	-6 650
{ $\text{SiI}_4$ }	-3 863	-5,0	—	8,23	298— $T_{\text{пл}}$	[99]	( $\text{TiBr}$ )	-7 420
(Sm)	-11 170	-1,56	—	7,865	298— $T_{\text{кип}}$	[112, 86]	( $\text{TiBr}$ )	-6 840
				27,63	303— $T_{\text{кип}}$	[112, 218]	( $\text{TiI}$ )	-7 270
{Sn}	-15 500	—	—	10,08	298— $T_{\text{пл}}$	[218]	( $\text{TiI}$ )	-6 890
{ $\text{SnCl}_4$ }	-1 925	—	—	7,666	$T_{\text{пл}}-T_{\text{кип}}$	[112, 218, 25]	(U)	-25 580
{ $\text{SnBr}_4$ }	-3 510	-6,5	—	9,97	890— $T_{\text{пл}}$	[321]	(U)	-24 090
( $\text{SnI}_4$ )	-3 990	—	—	13,08	813— $T_{\text{пл}}$	[398]	( $\text{UF}_4$ )	-16 400
( $\text{SnI}_4$ )	-2 975	—	—	12,63	$T_{\text{пл}}-T_{\text{кип}}$	[398, 120]	( $\text{UF}_4$ )	-15 300
( $\text{SnS}$ )	-10 460	—	—	28,04	$T_{\text{пл}}-T_{\text{кип}}$	[125]	( $\text{UF}_6$ )	-3 312
(Sr)	-9 450	-1,31	—	17,74	298—1600	[169]	( $\text{UF}_6$ )	-1 502
{Sr}	-9 000	-1,31	—	10,29	298— $T_{\text{пл}}$	[99]	( $\text{UCl}_4$ )	-11 350
				11,71		[615]	( $\text{UCl}_4$ )	-9 950
{ $\text{SrF}_2$ }	-21 660	-5,03	—	12,197		[601]	( $\text{UCl}_6$ )	-4 000
( $\text{SrO}$ )	-27 500	-2,0	—	8,54	$T_{\text{пл}}-T_{\text{кип}}$	[601]	( $\text{UBr}_3$ )	-16 420
(Ta)	-40 800	—	—	34,85	298— $T_{\text{пл}}$	[273, 2]	( $\text{UBr}_3$ )	-15 000
{ $\text{TaCl}_4$ }	-6 600	—	—	8,14	$T_{\text{пл}}-T_{\text{кип}}$	[273, 2]	( $\text{UBr}_4$ )	-10 800
{ $\text{TaCl}_5$ }	-4 654	—	—	31,61	298— $T_{\text{пл}}$	[2]	( $\text{UBr}_4$ )	-8 770
{ $\text{TaCl}_5$ }	-2 865	—	—	7,72	$T_{\text{пл}}-T_{\text{кип}}$	[2]	( $\text{UI}_4$ )	-12 330
{ $\text{TaBr}_5$ }	-7 320	-7,04	—					
{ $\text{TaBr}_5$ }	-3 620	—	—					
( $\text{Ta}_2\text{O}_5$ )	-6 660	-7,04	—					
{ $\text{Ta}_2\text{O}_5$ }	-3 955	—	—					

Продолжение приложения 6

3	4	5	6	7
—	—	18,28	298— $T_{пл}$	[284]
—	—	9,00	$T_{пл}$ — $T_{кип}$	[284]
-2,71	—	19,68	298— $T_{пл}$	—
-4,27	—	22,29	$T_{пл}$ — $T_{кип}$	[563, 28, 294]
—	—	9,093	298— $T_{пл}$	[110]
—	—	5,640	$T_{пл}$ —467	[110]
—	—	9,13	194—241	[120]
—	—	8,51	$T_{пл}$ — $T_{кип}$	[25]
-3,52	—	23,51	298— $T_{пл}$	[250]
-1,0	—	12,95	298— $T_{пл}$	[466]
—	—	14,30	974—1043	[25]
—	—	9,57	1043—1186	[25]
—	—	11,73	903—951	[25]
—	—	9,56	955—1126	[25]
—	—	9,09	856—1107	[25]
—	—	10,1	2000—2800	[339]
-0,91	—	13,18	1155— $T_{пл}$	[450, 52, 15]
-0,66	—	11,74	$T_{пл}$ — $T_{кип}$	—
-2,57	—	19,51	298— $T_{розг}$	[369]
-2,51	—	19,36	298— $T_{пл}$	[145]
-2,51	—	17,93	$T_{пл}$ — $T_{кип}$	[145]
-5,788	—	25,129	298— $T_{кип}$	[211]
—	—	11,26	275—311	[982]
-1,51	—	16,90	298—1000	[84]
—	—	7,576	430—643	[15]
—	—	9,18	807—1219	[99]
-0,892	—	11,10	700—1800	[58]
-2,18	—	17,66	298— $T_{пл}$	[344]
-2,11	—	16,49	298— $T_{пл}$	[344]
-2,62	—	16,92	$T_{пл}$ — $T_{кип}$	[344, 120]
-2,0	—	16,18	298— $T_{пл}$	[344]
-3,02	—	18,26	$T_{пл}$ — $T_{кип}$	[344, 120]
-2,01	—	15,85	298— $T_{пл}$	[344]
-3,02	—	18,20	$T_{пл}$ — $T_{кип}$	[344, 120]
-2,62	—	18,58	298— $T_{пл}$	[399]
-1,26	—	13,20	$T_{пл}$ — $T_{кип}$	[399]
-3,02	—	22,60	298— $T_{пл}$	[399]
-5,03	—	28,05	$T_{пл}$ — $T_{кип}$	[399]
-5,53	—	26,843	273— $T_{пл}$	[399]
—	—	7,50	$T_{пл}$ — $T_{кип}$	[399]
-3,02	—	23,21	298— $T_{пл}$	[399]
-5,53	—	28,96	$T_{пл}$ — $T_{кип}$	[399]
—	—	10,20	298—450	[399]
-3,02	—	22,95	298— $T_{пл}$	[399]
-5,03	—	27,54	$T_{пл}$ — $T_{кип}$	[399]
-3,02	—	23,15	298— $T_{пл}$	[399]
-5,53	—	27,93	$T_{пл}$ — $T_{кип}$	[399]
-3,52	—	26,62	298— $T_{пл}$	[399]

1	2	3	4	5	6	7
				28,57	$T_{\text{пл}} - T_{\text{кип}}$	[399]
{U <sub>1</sub> }	-9 310	-5,53	—	10,12	298— $T_{\text{пл}}$	[99]
{V}	-26 900	+0,33	-0,265	10,43	$T_{\text{пл}} - T_{\text{кип}}$	[35]
{VF <sub>3</sub> }	-2 423	—	—	8,61	1182—1373	[583]
{VCl <sub>2</sub> }	-9 720	—	—	25,56	298— $T_{\text{пл}}$	[229]
{VCl <sub>4</sub> }	-2 875	-6,07	—	7,70	298— $T_{\text{кип}}$	[142,
{VOCl <sub>3</sub> }	-1 921	—	—	—	—	63]
				5,05	$T_{\text{пл}} - 1500$	[187]
{V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> } <sup>41</sup>	-7 100	—	—	8,76	298— $T_{\text{пл}}$	[99]
{W}	-44 000	+0,50	—	7,635	$T_{\text{пл}} - T_{\text{кип}}$	[449,
{WF <sub>6</sub> }	-1 380	—	—	—	—	120]
				9,615	458—503	[236]
{WCl <sub>4</sub> } <sub>α</sub>	-3 996	—	—	8,795	503—554	[236]
{WCl <sub>4</sub> } <sub>β</sub>	-3 588	—	—	8,195	555—600	[236]
{WCl <sub>4</sub> }	-3 253	—	—	9,50	413— $T_{\text{пл}}$	[221]
{WCl <sub>5</sub> }	-3 670	—	—	7,72	$T_{\text{пл}} - T_{\text{кип}}$	[221]
{WCl <sub>5</sub> }	-2 760	—	—	10,73	425— $T_{\text{превр}}$	[130]
{WCl <sub>6</sub> } <sub>α</sub>	-4 580	—	—	9,73	$T_{\text{превр}} - T_{\text{пл}}$	[130]
{WCl <sub>6</sub> } <sub>β</sub>	-4 080	—	—	7,87	$T_{\text{пл}} - T_{\text{кип}}$	[221,
{WCl <sub>6</sub> }	-3 050	—	—	—	—	130]
				9,69	$T_{\text{пл}} - T_{\text{кип}}$	[449]
{WOF <sub>4</sub> }	-3 125	—	—	10,96	298— $T_{\text{пл}}$	[449]
{WOF <sub>4</sub> }	-3 605	—	—	15,63	1000— $T_{\text{пл}}$	[250]
{WO <sub>3</sub> }	-24 600	—	—	11,835	298— $T_{\text{пл}}$	—
{Y}	-22 230	-0,66	—	16,13	$T_{\text{пл}} - T_{\text{кип}}$	[339]
{Y}	-22 280	-1,97	—	11,24	298— $T_{\text{пл}}$	[251,
{Zn}	-6 850	-0,755	—	—	—	120]
				12,34	$T_{\text{пл}} - T_{\text{кип}}$	[58]
{Zn}	-6 620	-1,255	—	26,90	$T_{\text{пл}} - T_{\text{кип}}$	[25]
{ZnF <sub>2</sub> }	-13 650	-5,03	—	26,42	(693)—883	[541]
{ZnCl <sub>2</sub> }	-8 415	-5,035	—	5,89	(693)—883	[541]
{Zn <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub> }	-4 700	—	—	26,11	(671)—835	[541]
{ZnBr <sub>2</sub> }	-7 785	-5,03	—	7,915	(671)—835	[541]
{Zn <sub>2</sub> Br <sub>4</sub> }	-5 613	—	—	14,70	298— $T_{\text{пл}}$	[177]
{ZnI <sub>2</sub> }	-6 450	-1,76	—	8,98	970—1280	[92]
{ZnS}	-13 980	—	—	11,78	1125— $T_{\text{пл}}$	[230]
{Zr}	-31 820	-0,50	—	9,38	$T_{\text{пл}} - T_{\text{кип}}$	—
{Zr}	-30 300	—	—	30,80	298— $T_{\text{возг}}$	[324,
{ZrF <sub>4</sub> }	-14 700	-5,03	—	—	—	62]
				11,765	480—689	[584]
{ZrCl <sub>4</sub> }	-5 400	—	—	19,60	298— $T_{\text{возг}}$	[120]
{ZrBr <sub>4</sub> }	-6 780	-1,76	-1,65	20,87	298— $T_{\text{возг}}$	[120]
{ZrI <sub>4</sub> }	-7 680	-2,164	-1,344	—	—	—

<sup>41</sup> Клаудетит. <sup>42</sup> Арсенилит. <sup>43</sup> Моноклинный. <sup>44</sup> Кубический. <sup>45</sup> +1,335·10<sup>3</sup> T<sup>-2</sup>.  
<sup>46</sup> Модификации α, β, γ, δ. <sup>47</sup> Желтый. <sup>48</sup> Белый. <sup>49</sup> Черный. <sup>50</sup> Фиолетовый. <sup>51</sup> Гексагональная.  
<sup>52</sup> Орторомбическая. <sup>53</sup> ρ<sub>Σ</sub>. <sup>54</sup> Кубическая. <sup>55</sup> Орторомбическая.  
<sup>56</sup> В основном (Se<sub>4</sub>).

Приложение 7. Константы испарения

Вещество	$t_{\text{кип}} \text{ } ^\circ\text{C}$	$L_{\text{исп.}}$ при $t_{\text{кип}}$ ккал/моль	$t_{\text{возг}} \text{ } ^\circ\text{C}$	$L_{\text{возг.}}$ при $t_{\text{пл}}$ или $t_{\text{возг}}$	$L_{\text{исп.}}$ при $25 \text{ } ^\circ\text{C}$ ккал/моль	$L_{\text{возг.}}$ при $25 \text{ } ^\circ\text{C}$ ккал/моль	Литература
1	2	3	4	5	6	7	8
Ag	2147	$61,6 \pm 1,5$	—	$66,3 \pm 1,0$	$65,2 \pm 1,5$	$67,9 \pm 1,0$	[99]
AgCl	1564	$42,5 \pm 4,0$	—	$51,2 \pm 3,0$	$50,3 \pm 4,0$	$53,6 \pm 4,0$	[120]
AgBr	1560	$45,9 \pm 4,0$	—	—	$55,0 \pm 5,0$	—	[20]
AgI	1505	$34,5 \pm 5,0$	—	—	$44,8 \pm 5,0$	—	[120]
Al	2450	$69,5 \pm 2,0$	—	$75,6 \pm 2,0$	—	$76,9 \pm 3,0$	[446]
AlF <sub>3</sub>	—	—	1280	$67,0 \pm 3,0$	—	$74,5 \pm 4,0$	[637]
Al <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub>	(160)	$9,7 \pm 0,3$	180	$26,7 \pm 0,8$	—	$28,8 \pm 0,8$	[120]
Al <sub>2</sub> Br <sub>6</sub>	255	$10,9 \pm 0,5$	—	$20,3 \pm 0,6$	$16,7 \pm 0,7$	$21,5 \pm 0,8$	[120]
Al <sub>2</sub> I <sub>6</sub>	385	$15,4 \pm 0,5$	—	$27,9 \pm 1,5$	$23,9 \pm 1,5$	$30,7 \pm 1,5$	[120]
Am	2600	$57,0 \pm 4,0$	—	—	$62,2 \pm 3,5$	—	[355]
As <sub>4</sub>	—	—	622	$27,3 \pm 2,5$	—	$29,0 \pm 2,5$	[23]
AsF <sub>3</sub>	58	$7,1 \pm 0,5$	—	—	$7,3 \pm 0,5$	—	[25]
AsF <sub>5</sub>	-53	$5,0 \pm 0,2$	—	—	—	—	[25]
AsCl <sub>3</sub>	130	$7,5 \pm 0,4$	—	—	$8,7 \pm 0,5$	—	[198]
AsBr <sub>3</sub>	221	$10,3 \pm 1,8$	—	$14,6 \pm 1,7$	$11,8 \pm 1,5$	$14,6 \pm 1,7$	[25]
AsI <sub>3</sub>	424	$14,2 \pm 2,0$	—	—	—	—	[25]
As <sub>4</sub> O <sub>6</sub>	459	$14,2 \pm 1,0$	—	$22,3 \pm 1,0$ *1	—	$30,5 \pm 1,5$ *2	[120]
Au	2950	$82,0 \pm 2,5$	—	$88,7 \pm 1,5$	$87,7 \pm 2,0$	$90,5 \pm 2,0$	[120, 58]
B	—	—	—	$134,0 \pm 3,0$	—	$136 \pm 5,0$	[99]
BF <sub>3</sub>	-101	$4,6 \pm 0,1$	—	—	—	—	[25]
BCl <sub>3</sub>	13	$5,7 \pm 0,2$	—	—	—	—	[120]
BBr <sub>3</sub>	91	$7,3 \pm 0,5$	—	—	$8,2 \pm 0,5$	—	[120]
BI <sub>3</sub>	210	$10,1 \pm 0,6$	—	—	$12,1 \pm 0,7$	—	[6]
Ba	(1700)	—	—	(44,3)	(44,4)	(56,0)	[159, 120]
BaF <sub>2</sub>	2382	64,5	—	80,0	83,3	90,1	—
BaCl <sub>2</sub>	(1830)	(50,0)	—	—	—	—	[25]
BaO	—	—	—	(90,0)	—	—	[120]

301

1	2	3	4	5	6	7	8
Be	2472	69,9	—	—	—	77,5±2,0	[755]
BeF <sub>2</sub>	1175	47,65	—	—	—	55,15	[755]
BeCl <sub>2</sub>	532	25,0	—	—	—	32,5±2,0	[755]
BeBr <sub>2</sub>	(511)	23,9	—	—	—	30,3±2,5	[755]
BeI <sub>2</sub>	(482)	(23,0)	—	—	—	30,3±2,5	[755]
Bi	1680	42,8±2,0	—	48,9±1,5	46,9±1,5	49,5±1,5	[350]
Bi <sub>2</sub>	1790	36,7±3,0	—	51,0±2,5	47,3±2,5	52,5±2,5	[350]
BiCl <sub>3</sub>	441	17,3±1,5	—	—	23,2±1,5	29,7±2,5	[120, 467]
BiBr <sub>3</sub>	461	18,0±1,5	—	—	24,1±1,5	—	[120]
Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	(1890)	—	—	—	—	—	—
Br <sub>2</sub>	61	7,3±0,1	—	—	7,6±0,1	—	[362, 120]
C	—	—	(4350)	—	—	170,5±3	[23, 298, 283]
C <sub>2</sub>	—	—	—	—	—	195±10	[283, 281]
CCl <sub>4</sub>	77	7,28±0,1	—	—	7,88±0,1	13,2±0,5	[25]
CBr <sub>4</sub>	190	10,6±0,5	—	11,7±0,5	12,2±0,5	13,0±0,3	[218, 198]
COCl <sub>2</sub>	7,5	5,83±0,05	—	—	—	—	[125]
CS <sub>2</sub>	46	6,5±0,1	—	—	6,65±0,1	—	[120]
COS	—50	4,43±0,02	—	—	—	—	[125]
Ca	1483	36,0±1,0	—	39,7±0,5	40,1±1,0	42,1±0,5	[50, 330, 398]
CaF <sub>2</sub>	2510	74,6±4,0	—	91,6±3,0	97,0±4,0	105,2±3,0	[25, 612, 442]
CaCl <sub>2</sub>	(2000)	—	—	70,0±2,0	—	73,3±2,5	[520]
CaBr <sub>2</sub>	(1800)	—	—	—	—	—	—
CaO	—	—	—	—	—	149,5±8,0	[22]
Cd	765	23,9±0,3	—	26,3±0,4	25,5±0,5	26,75±0,5	[120]
CdF <sub>2</sub>	1750	52,0±4,0	—	63,5±6,0	69,0±6,0	—	[25]
CdCl <sub>2</sub>	961	29,6±0,8	—	38,9±1,0	39,0±2,0	31,2±2,0	[347, 120]
CdBr <sub>2</sub>	863	27,0±2,0	—	33,5±2,5	31,2±4,0	36,2±3,0	[25]
CdI <sub>2</sub>	796	25,4±2,0	—	31,1±3,0	29,3±3,0	32,9±3,0	[25]
Ce	(3470)	—	—	—	(92,9)	—	—
CeCl <sub>3</sub>	1731	—	—	70,7±1,5	—	81,6±2,0	[618]



1	2	3	4	5	6	7	8
CeBr <sub>3</sub>	1562	—	—	68,3±1,5	—	78,2±2,0	[618]
Cl <sub>2</sub>	—34,1	4,88±0,05	—	—	—	—	[125]
Co	(2900)	—	—	98,4±3,0	—	101,5±4,0	[52]
CoCl <sub>2</sub>	1025	37,6±2,5	—	54,6±2,5	47,6±4,0	61,7±4,0	[208, 120]
Cr	2690	81,7±1,5	—	88,8±0,8	—	94,8±0,7	[235, 570, 150]
CrCl <sub>2</sub>	1300	47,0±2,0	—	59,0±1,5	59,9±2,5	63,0±2,5	[25]
CrCl <sub>3</sub>	—	—	945	56,8±2,5	—	63,0±2,5	[25]
CrI <sub>2</sub>	—	—	—	65,6±1,5	—	71,4±2,5	[3]
CrO <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	117	8,3±0,8	—	—	9,9±0,7	—	[120]
Cr(CO) <sub>6</sub>	—	—	151	17,2±2,5	—	—	[198]
H <sub>2</sub> Se	—41	4,6±0,3	—	—	—	—	[198]
H <sub>2</sub> Te	—2	5,65±0,4	—	—	—	—	[120]
Hf	4450	136,4±6,0	—	142,2±3,0	—	146,0±4,0	[585]
HfCl <sub>4</sub>	—	—	316	23,8±1,0	—	27,0±1,5	[584]
HfBr <sub>4</sub>	—	—	322	(24,0)	—	(26,0)	[25]
Hg	357	14,13±0,1	—	—	14,65±0,1	—	[30, 46]
HgCl <sub>2</sub>	304	14,1±0,4	—	18,6±0,5	16,8±0,5	19,9±0,5	[120, 177]
HgBr <sub>2</sub>	319	14,1±0,5	—	19,8±0,2	17,0±0,5	20,5±0,5	[120, 177]
HgI <sub>2</sub>	354	14,3±0,5	—	19,8±0,4	17,9±0,7	21,8 (α)	[120]
I <sub>2</sub>	183	9,96±0,2	—	14,45±0,1	11,57±0,3	14,9±0,1	[23, 24, 124]
In	2062	55,4±2,0	—	57,9±2,0	—	58,1±2,0	[7]
InCl	608	20,4±1,5	—	—	23,4±1,5	—	[194]
InCl <sub>2</sub>	(485)	(42,1)	—	—	—	—	[194]
InCl <sub>3</sub>	—	—	498	37,8±2,0	—	—	[194]
InBr	660	22,7±1,5	—	27,4±1,0	25,3±1,5	28,4±1,5	[346]
InBr <sub>2</sub>	631	19,7±1,5	—	—	24,0±2,0	—	[194]
InBr <sub>3</sub>	—	—	371	25,9±2,0	—	—	[194]
InI	770	23,1±2,0	—	28,3±1,5	26,1±2,0	29,6±1,5	[346]
Ir	4390	146,3±3,0	—	156,4±2,0	—	160,0±2,0	[511, 585, 589]
IrF <sub>6</sub>	53	7,4±1,0	—	—	—	9,0±1,0	[449]

1	2	3	4	5	6	7	8
K	779	18,9±0,5	—	—	21,0±0,7	21,5±0,7	[120]
KF	1510	44,6±2,0	—	54,4±1,5	51,4±1,5	57,8±1,5	[594, 177]
KCl	1407	39,0±0,5	—	49,7±0,5	47,2±0,8	54,1±0,8	[276, 177, 120]
KBr	1383	37,2±0,7	—	48,7±0,6	46,6±1,0	51,2±0,8	[276, 120]
KI	1330	34,7±1,5	—	46,5±1,5	43,5±2,0	49,2±2,0	[276, 120]
KOH	1330	30,9±1,5	—	—	43,9±1,5	—	[120]
La	3420	96,1±2,0	—	99,7±1,5	—	101,0±1,5	[339, 464, 454]
LaCl <sub>3</sub>	1812	—	—	71,3±1,5	—	82,9±2,0	[618]
LaBr <sub>3</sub>	1586	—	—	71,1±1,5	—	81,8±2,0	[618]
LaI <sub>3</sub>	1472	—	—	69,7±1,5	—	80,0±2,0	[618]
Li	1329	35,3±2,0	—	38,3±2,0	37,9±2,5	38,6±2,5	[290, 167]
LiF	1681	51,0±2,0	—	63,5±3,0	64,2±3,0	66,5±2,5	[120]
LiCl	1382	36,0±1,5	—	47,0±2,0	46,8±1,8	51,0±2,5	[120, 177]
LiBr	1310	35,4±1,5	—	45,6±2,0	44,8±1,8	—	[120]
LiI	1170	40,8±3,0	—	50,3±3,5	48,8±3,0	—	[120]
Mg	1105	30,5±1,5	—	34,0±1,5	33,6±2,0	35,0±2,0	[58, 120, 253]
MgF <sub>2</sub>	2332	65,3±1,5	—	87,5±1,5	83,8±1,5	93,0±1,5	[497]
MgCl <sub>2</sub>	1418	32,7±2,0	—	50,0±2,0	46,6±2,5	—	[120]
MgBr <sub>2</sub>	1230	(35,0)	—	—	—	—	[25]
Mn	2060	52,7±2,0	—	62,3±1,0	—	67,1±1,5	[99]
MnCl <sub>2</sub>	1231	35,6±2,0	—	—	46,0±3,5	—	[322, 120]
Mo	4650	141,0±5,0	—	151,8±3,0	—	158,7±3,0	[99]
MoF <sub>5</sub>	214	12,4±0,5	—	—	—	—	[449]
MoF <sub>6</sub>	34	6,65±0,3	—	—	6,85±0,2	7,8±0,2	[449, 432]
MoOF <sub>4</sub>	186	12,1±0,5	—	—	—	—	[449]
MoCl <sub>5</sub>	268	15,0±3,5	—	23,5±3,0	—	—	[33]
MoO <sub>3</sub>	1100	46,0±2,5	—	61,0±2,5	54,6±2,5	67,2±2,5	[419, 340]
N <sub>2</sub>	-196	1,333±0,01	—	—	—	—	[125]
NH <sub>3</sub>	-33,5	5,58±0,02	—	—	—	—	[125]
Na	882	23,7±0,4	—	26,2±0,5	25,7±0,6	26,35±0,6	[312, 58]

NaF	1710	51,8±2,0	—	63,3±2,0	60,2±2,5	67,2±2,0	[177, 594]
NaCl	1465	40,7±0,2	—	52,5±0,5	50,5±0,7	56,1±0,8	[276, 177, 120]
NaBr	1393	38,0±1,0	—	49,2±1,5	45,5±2,0	53,5±1,5	[168, 177, 120]
NaI	1304	38,1±1,0	—	48,6±1,5	47,1±1,5	51,6±1,5	[120]
NaOH	1390	(34,5)	—	(36,5)	—	—	[120]
NbF <sub>5</sub>	233	12,5±3,0	—	22,4±2,5	14,3±3,0	23,0±3,0	[111, 120]
NbCl <sub>5</sub>	250	13,1±0,8	—	20,0±1,0	—	—	[206, 2]
NbOCl <sub>3</sub>	—	—	335	24,4±1,0	—	26,1±1,5	[602]
NbBr <sub>5</sub>	361	18,7±1,0	—	—	—	—	[2]
NdCl <sub>3</sub>	1674	—	—	68,9±1,5	—	79,2±2,0	[618]
NdBr <sub>3</sub>	1495	—	—	67,4±1,5	—	76,6±2,0	[618]
NdI <sub>3</sub>	1437	—	—	65,4±1,5	—	75,95±2,0	[618]
Ni	2920	89,6±4,0	—	99,7±3,0	—	102,6±3,0	[107, 120]
NiF <sub>2</sub>	(1470)	—	—	56,7±2,0	—	65,3±2,0	[478]
NiCl <sub>2</sub>	—	—	970	53,8±2,0	—	59,1±2,0	[322, 120]
NiBr <sub>2</sub>	—	—	919	53,7±1,5	—	58,9±1,5	[207]
Ni <sub>3</sub> S <sub>2</sub>	—	—	—	—	—	—	—
Ni(CO) <sub>4</sub>	42	7,0±0,2	—	—	7,0±0,3	—	[120]
NpF <sub>6</sub>	55	7,2±0,2	—	11,45±0,2	7,35±0,2	11,6±0,2	[567]
O <sub>2</sub>	—183	1,63±0,01	—	—	—	—	[125]
Os	5030	—	—	—	—	189,0±3,0	[451]
OsF <sub>5</sub>	226	15,7±3,0	—	—	—	—	[449]
OsF <sub>6</sub>	47,5	6,72	—	—	—	—	[449]
OsO <sub>4</sub>	130	9,45±0,7	—	11,8±0,7	—	—	[120]
P <sub>4</sub>	280	12,4±0,7	—	13,9±0,5	13,4±0,5	14,05±0,5	[44, 120]
P <sub>4</sub>	—	—	453	33,1±3,0	—	—	[120]
P <sub>4</sub>	—	—	413	25,6±3,0	—	—	[120]
PCl <sub>3</sub>	75	7,3±0,3	—	—	7,7±0,3	—	[120, 25]
PCl <sub>5</sub> *3	166	—	—	—	—	—	[25]
PBr <sub>3</sub>	174	9,5±0,4	—	14,0±2,5	—	—	[25]

1	2	3	4	5	6	7	8
$Pt_3$	(230)	$10,5 \pm 0,7$	—	—	—	—	[25]
$P_4O_6$	175	$10,4 \pm 2,0$	—	—	—	—	[120]
$P_4O_{10}$	600	(26,0)	—	(37,8)	—	—	[120]
—	—	—	360	(17,6)	—	—	[198]
$POCl_3$	105	$8,4 \pm 0,5$	—	$11,6 \pm 0,8$	$8,4 \pm 0,5$	—	[120]
Pb	1740	$42,5 \pm 0,5$	—	$46,6 \pm 0,6$	$45,8 \pm 0,7$	$46,9 \pm 0,7$	[77, 58, 120]
$PbF_2$	1293	$38,3 \pm 3,0$	—	—	$51,0 \pm 5,0$	—	[120]
$PbCl_2$	952	$30,3 \pm 1,2$	—	$42,0 \pm 1,2$	$42,6 \pm 1,2$	$45,0 \pm 1,5$	[347, 120]
$PbBr_2$	914	$27,7 \pm 2,0$	—	$39,3 \pm 2,0$	$39,6 \pm 2,0$	$41,3 \pm 2,0$	[120]
$PbI_2$	872	$24,6 \pm 1,0$	—	$38,6 \pm 1,0$	$40,3 \pm 1,5$	$41,2 \pm 1,5$	[120]
PbO	—	—	—	—	—	—	—
Pd	2940	$86,4 \pm 2,5$	—	$87,8 \pm 0,7$	—	$90,1 \pm 0,7$	[473, 511, 423]
$PdCl_2$	(1200)	—	—	$34,1 \pm 2,0$	—	—	[582]
Po	965	$24,1 \pm 2,0$	—	—	$26,0 \pm 2,0$	—	[351]
Pr	(3020)	—	—	—	—	—	—
$PrCl_3$	1709	—	—	$69,75 \pm 1,5$	—	$80,4 \pm 2,0$	[618]
$PrBr_3$	1522	—	—	$67,9 \pm 1,5$	—	$77,25 \pm 2,0$	[618]
$PrI_3$	1422	—	—	$65,8 \pm 1,5$	—	$75,7 \pm 2,0$	[618]
Pt	4170	$112,1 \pm 6,0$	—	$125,8 \pm 4,0$	$126,6 \pm 5,0$	$130,2 \pm 5,0$	[58, 473, 511]
Pu	(3230)	$82,1 \pm 8,0$	—	$81,0 \pm 7,0$	—	$84,1 \pm 8,0$	[99]
$PuF_3$	(2120)	(76,6)	—	$96,6 \pm 2,5$	$103 \pm 4,0$	$108,5 \pm 4,0$	[185]
$PuF_6$	62	$7,2 \pm 0,8$	—	—	—	—	[595]
$PuCl_3$	1790	$44,4 \pm 2,5$	—	$72,8 \pm 2,5$	$67,0 \pm 3,0$	$80,4 \pm 3,5$	[185]
$PuBr_3$	1475	$46,2 \pm 3,0$	—	$69,9 \pm 2,5$	$64,9 \pm 3,0$	$76,7 \pm 3,5$	[185]
Rb	673	$18,1 \pm 1,0$	—	$20,9 \pm 1,0$	$20,4 \pm 1,0$	$20,9 \pm 1,0$	[658]
RbF	1390	$42,5 \pm 1,5$	—	$52,1 \pm 1,5$	$49,5 \pm 1,5$	$55,7 \pm 1,5$	[594]
RbCl	1381	$39,6 \pm 2,0$	—	(48,6)	$49,1 \pm 2,0$	—	[177, 120, 168]
RbBr	1352	$37,0 \pm 1,0$	—	(44,7)	$45,0 \pm 2,0$	—	[168, 120]
RbI	1304	$36,0 \pm 1,0$	—	(43,0)	$44,9 \pm 2,0$	—	[120]
Re	(5650)	—	—	$178,0 \pm 2,5$	—	$186,1 \pm 2,0$	[410, 99]

307

ReF <sub>6</sub>	33,7	6,8±0,2	—	—	6,9±0,3	7,85±0,2	[566, 449]
ReF <sub>7</sub>	74	8,55±0,2	—	9,15±0,2	7,0±0,2	9,2±0,2	[566]
ReOF <sub>4</sub>	172	14,6±0,5	—	17,8±0,5	—	—	[449]
ReOF <sub>5</sub>	73	7,7±0,4	—	8,95±0,5	—	—	[449]
ReO <sub>2</sub> F <sub>3</sub>	185	15,7±0,5	—	—	—	—	[449]
Re <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	362	18,0±3,5	—	33,4±3,5	—	—	[120]
Rh	3760	—	—	129,4±2,0	—	132,8±2,5	[511, 473]
S	444,6	—	—	—	—	—	—
S <sub>2</sub>	625	25,4±1,0	—	30,7±1,0	30,5±1,0	31,05±1,0	[21, 122]
S <sub>4</sub>	625	22,9±3,0	—	31,5±3,0	30,7±3,0	31,75±3,0	[21]
S <sub>8</sub>	527	15,8±2,5	—	26,9±2,5	25,95±2,5	27,45±2,5	[21]
S <sub>8</sub>	490	15,1±2,5	—	29,1±2,5	27,95±2,5	30,0±2,5	[21]
S <sub>2</sub> F <sub>10</sub>	29	7,0±0,2	—	—	7,0±0,2	—	[25]
S <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	138	8,7±0,1	—	—	—	—	[25]
SO <sub>2</sub>	—10	5,96±0,05	—	—	—	—	[125]
SO <sub>3</sub>	43	—	—	11,76	—	—	[198]
SO <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	69	7,5±0,2	—	—	7,8±0,2	—	[120]
SOCl <sub>2</sub>	76	7,4±0,3	—	—	7,7±0,3	—	[120]
Sb <sub>2</sub>	1675	39,4±0,8	—	56,0±0,8	49,3±1,0	—	[321, 23]
Sb <sub>4</sub>	—	—	—	46,6±1,0	33,6±1,0	50,8±2,0	[321, 23]
SbCl <sub>3</sub>	220	10,4±0,3	—	15,5±0,3	13,1±0,4	15,8±0,4	[120]
SbCl <sub>5</sub>	Разл.	—	—	—	11,7±2,5	—	[120]
SbBr <sub>3</sub>	280	(14,1)	—	—	15,1±2,5	—	[239]
SbI <sub>3</sub>	400	16,4±2,0	—	20,6±3,0	—	—	[239]
Sb <sub>4</sub> O <sub>6</sub>	1425	—	—	(44,0)	—	—	[120]
Sb <sub>4</sub> S <sub>6</sub> *4	—	—	—	(51,2)	—	—	[252, 92]
Sc	(2870)	—	—	86,3±3,0	—	89,9±4,5	[554, 623, 339]
ScCl <sub>3</sub>	967	—	—	65,0±3,0	—	—	[25]
ScBr <sub>3</sub>	—	—	929	63,0±3,0	—	—	[25]
ScI <sub>3</sub>	—	—	909	61,0±3,0	—	—	[25]

1	2	3	4	5	6	7	8
Se <sub>8</sub>	695	(21,5)	—	—	—	—	[28, 205]
SeF <sub>4</sub>	102	—	—	—	—	—	[183]
SeF <sub>6</sub>	—	—	-46	6,4±0,5	11,3±1,0	—	[25]
Si	3280	91,6±2,5	—	105,8±2,0	95,3±2,5	107,8±2,5	[502, 468]
SiH <sub>4</sub>	-112	2,96±0,05	—	—	—	—	—
SiF <sub>4</sub>	-97	4,5±0,3	-95	6,15±0,3	—	—	[25]
SiCl <sub>4</sub>	58	6,8±0,4	—	—	7,2±0,4	—	[119, 25]
SiBr <sub>4</sub>	153	9,05±0,2	—	—	—	—	[25]
SiI <sub>4</sub>	301	12,0±0,6	—	—	14,75±0,7	—	[6]
Sm	1800	39,4±4,0	—	45,9±1,5	—	49,6±1,5	[405, 517]
Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—	—	—	—	—	—	—
Sn	2623	70,8±2,0	—	71,9±1,5	—	72,2±1,5	[215, 282]
SnCl <sub>2</sub>	652	19,5±2,0	—	—	25,8±3,0	—	[25]
SnCl <sub>4</sub>	115	8,1±0,4	—	—	9,3±0,3	—	[112, 86]
SnBr <sub>2</sub>	639	23,3±2,0	—	—	30,0±3,0	—	[25]
SnBr <sub>4</sub>	207	9,8±0,8	—	—	12,2±1,2	—	[112, 218]
SnI <sub>2</sub>	715	23,8±2,0	—	—	34,0±3,0	—	[25]
SnO <sub>2</sub>	—	—	—	—	—	—	—
Sr	1350	36,9±3,0	—	40,6±3,0	40,4±3,0	—	[398, 120]
SrF <sub>2</sub>	2480	71,5±5,0	—	86,5±5,0	96,0±6,0	(100,0)	[25]
SrO	—	—	—	—	—	—	—
Ta	—	—	—	187,8±2,5	—	124,8±4,0	[169]
TaCl <sub>4</sub>	—	—	—	—	—	186,9±1,5	[99]
TaCl <sub>5</sub>	234	12,0±0,8	—	20,9±1,0	—	32,5±2,0	[601]
TaBr <sub>5</sub>	347	14,9±0,7	—	25,8±1,0	—	22,3±1,5	[601]
TaI <sub>5</sub>	545	17,9±1,5	—	19,5±1,5	—	29,25±1,0	[2, 273]
Tc <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	312	14,0±1,5	—	30,2±1,5	—	25,2±2,0	[2]
Te <sub>2</sub>	998	25,0±2,0	—	38,0±2,0	21,2±1,0	31,7±2,0	—
Te <sub>2</sub> F <sub>10</sub>	54	—	—	—	33,3±2,0	40,3±2,5	[28, 563, 294]
TeF <sub>4</sub>	—	—	—	14,5±1,0	9,45±1,0	—	[56]
							[110]

608

1	2	3	4	5	6	7	8
TeF <sub>6</sub>	—	—	—39	6,5±0,4	—	—	[198]
TeCl <sub>2</sub>	322	15,3±1,5	—	—	—	—	[25]
TeCl <sub>4</sub>	392	16,8±1,5	—	24,3±1,5	23,4±1,5	27,5±1,6	[120]
TeO <sub>2</sub>	—	—	—	56,8±3,0	—	61,7±3,5	[250]
Th	(4850)	—	—	133,4±2,5	—	137,6±2,0	[466]
ThCl <sub>4</sub>	922	36,5±4,0	—	—	—	—	[25]
ThBr <sub>4</sub>	857	34,5±4,0	—	44,5±4,0	—	—	[25]
ThI <sub>4</sub>	837	31,5±3,0	—	—	—	—	[25]
Ti	3285	101,7±2,5	—	108,2±1,0	—	112,1±1,0	[15, 52, 450]
TiF <sub>4</sub>	—	—	—	21,5±0,5	—	22,9±0,5	[369]
TiCl <sub>3</sub>	(750)	(33,0)	283	(38,0)	—	(41,6)	—
TiCl <sub>4</sub>	137	8,65±0,5	—	—	9,92±0,6	—	[211]
TiBr <sub>4</sub>	233	10,5±0,4	—	16,1±0,6	13,1±0,6	16,2±0,6	[369, 218, 197]
TiI <sub>2</sub>	—	—	1170	53,2±6,0	—	56,3±6,0	[84]
TiI <sub>4</sub>	377	13,4±1,0	—	20,5±1,5	17,6±1,5	21,6±1,5	[15]
Tl	1460	39,7±0,8	—	42,4±0,6	41,9±0,8	43,2±0,8	[120, 58]
TlF	(700)	(27,7)	—	32,7±1,0	—	34,0±1,5	[344]
TlCl	816	24,75±1,0	—	30,7±1,0	28,9±1,2	32,4±1,0	[344, 120]
TlBr	825	24,7±1,2	—	31,0±1,0	29,5±1,2	32,7±1,2	[344, 120]
TlI	845	24,8±1,5	—	30,3±1,2	29,7±1,5	—	[344, 120]
Tl <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	—	—	—	—	—	—	—
U	3930	99,7±4,0	—	—	109,4±3,0	115,2±3,0	[99]
UF <sub>4</sub>	1457	53,0±4,0	—	—	—	—	[399]
UF <sub>6</sub>	(51)	—	57	11,5±0,1	7,25±0,2	11,85±0,1	[160, 166, 179]
UCl <sub>4</sub>	789	33,8±3,0	—	—	—	—	[399]
UBr <sub>4</sub>	777	28,5±3,0	—	—	—	—	[399]
V	(3350)	—	—	119,9±6,0	—	121,9±7,0	[51]
VF <sub>5</sub>	48	11,1±1,0	—	—	11,1±1,0	—	[35]

1	2	3	4	5	6	7	8
VCl <sub>4</sub>	160	7,9±0,4	—	—	—	—	—
VOCl <sub>3</sub>	127	8,0±0,6	—	—	—	—	[229]
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Разл. (5500)	—	—	(76,4)	—	—	[63, 142]
W	—	197,0±5,0	—	—	—	—	[187]
WF <sub>6</sub>	17	6,35±0,5	—	205,0±3,0	—	203,0±3,0	[99]
WCl <sub>4</sub>	—	—	—	—	6,15±0,4	—	[120, 449]
WCl <sub>5</sub>	298	12,6±3,0	—	16,8±2,5	—	—	—
WCl <sub>6</sub>	338	13,9±2,0	—	18,7±3,0	—	—	[221]
WOF <sub>4</sub>	186	14,25	—	16,5	—	—	[221, 130]
WOCl <sub>4</sub>	220	11,5±2,0	—	—	—	—	[449]
WO <sub>3</sub>	—	—	—	(109,0)	—	—	[141, 221]
Y	3300	87,8±3,0	—	97,4±2,0	—	(122,0)	[250]
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—	—	—	—	—	101,5±2,0	[339]
Zn	907	27,3±0,4	—	—	—	—	—
ZnF <sub>2</sub>	1500	44,0±3,0	—	30,25±0,4	—	30,9±0,7	[251, 120]
ZnCl <sub>2</sub>	732	28,5±3,0	—	—	29,5±0,7	—	[25]
ZnBr <sub>2</sub>	650	(23,5)	—	—	59,0±5,0	—	[177, 120]
ZnI <sub>2</sub>	(730)	—	—	—	35,6±2,0	—	[25]
Zr	4400	—	—	—	—	38,0±1,5	[177, 120]
ZrF <sub>4</sub>	—	—	—	143,4±2,0	—	31,3±1,5	[177]
ZrCl <sub>4</sub>	—	—	908	55,5±3,5	—	28,6±2,0	[177]
ZrBr <sub>4</sub>	279	—	334	24,7±1,0	—	146,2±2,5	[230]
ZrI <sub>4</sub>	—	—	357	25,8±2,5	—	64,3±4,0	[324, 62]
ZrO <sub>2</sub>	—	—	431	29,0±2,5	—	27,9±1,5	[584]
	—	—	—	—	—	29,3±2,5	[120]
	—	—	—	—	—	33,3±2,5	[120]

\*1 Моноклинная. \*2 Ромбическая. \*3 С разложением. \*4 При 298 К.



Приложение 8. Стандартные энергии Гиббса, кал, химических реакций:  $\Delta G_T^\circ = A + BT \lg T + CT \pm \delta$

Реакция	A	B	C	$\pm \delta$	$\Delta T, K$	Литература
1	2	3	4	5	6	7
$2 \langle Ag_2S \rangle_\alpha = 4 \langle Ag \rangle + (S_2)$	44 800	—	-22,1	1	298—452	[192]
$2 \langle Ag_2S \rangle_\beta = 4 \langle Ag \rangle + (S_2)$	41 980	—	-16,52	1	452—1115	[192]
$2 \{ Ag_2S \} = 4 \{ Ag \} + (S_2)$	51 800	—	-24,33	1,5	1234—1500	[192]
$2 \langle Al \rangle + (Cl_2) = 2 \langle AlCl \rangle$	-21 360	11,75	-76,5	3	298—933	[255]
$2 \{ Al \} + (Cl_2) = 2 \{ AlCl \}$	-25 860	11,8	-71,9	3	933—2000	[255]
$\langle Al \rangle + 1\frac{1}{2} (Cl_2) = \langle AlCl_3 \rangle$	-138 160	2,48	4,75	5	453—933	[255]
$\{ Al \} + 1\frac{1}{2} (Cl_2) = \{ AlCl_3 \}$	-140 400	2,50	7,05	8	>933	[255]
$2 \langle Al \rangle + 3 (Cl_2) = \langle Al_2Cl_6 \rangle$	-304 440	4,95	4,23	9	453—933	[255]
$\langle Al_2O_3 \rangle = 2 \langle Al \rangle + 1\frac{1}{2} (O_2)$	400 810	3,98	-87,64	3	298—923	—
$\langle Al_2O_3 \rangle = 2 \{ Al \} + 1\frac{1}{2} (O_2)$	405 760	3,75	-92,22	4	923—1800	—
$2 \langle AlN \rangle = 2 \langle Al \rangle + (N_2)$	154 000	—	-44,5	16	298—923	—
$\langle Al_4C_3 \rangle = 4 \langle Al \rangle + 3 \langle C \rangle$	51 600	—	-10,0	2	298—932	[655]
$\langle Al_4C_3 \rangle = 4 \{ Al \} + 3 \langle C \rangle$	63 700	—	-23,0	2	932—2000	[655]
$\{ Al_2Se_3 \} + 4 \{ Al \} = 3 \langle Al_2Se \rangle$	168 300	—	-97,1	5	1300—1500	[294]
$2 \langle BaO \rangle = 2 \langle Ba \rangle + (O_2)$	271 600	—	-46,4	8	298—983	—
$\checkmark 2 \{ BaO \} = 2 \{ Ba \} + (O_2)$	278 000	—	-53,2	10	983—1600	—
$\langle BaO \rangle + \langle SiO_2 \rangle = \langle BaSiO_3 \rangle$	-26 800	—	+0,1	3	298—1600	[193]
$\langle Ba_3N_2 \rangle = 3 \langle Ba \rangle + (N_2)$	87 000	—	-57,4	9	298—1000	—
$\langle BeF_2 \rangle = \langle Be \rangle + (F_2)$	243 200	15,4	-81,9	5	298—818	—
$\langle BeF_2 \rangle = \langle Be \rangle + (F_2)$	237 280	19,63	-87,0	5	818—1455	—
$\langle BeF_2 \rangle = \{ Be \} + (F_2)$	178 000	5,65	-2,0	5	>1557	—
$\langle BeF_2 \rangle + \langle Be \rangle = 2 \langle BeF \rangle$	91 500	—	-44,3	—	1425—1675	[498]
$\langle BeCl_2 \rangle + \{ Be \} = 2 \langle BeCl \rangle$	89 100	—	-39,4	5	1573—1723	[496]
$2 \langle BeO \rangle = 2 \langle Be \rangle + (O_2)$	286 900	3,32	-56,1	10	298—1557	—
$2 \langle BeO \rangle = 2 \{ Be \} + (O_2)$	291 900	3,32	-59,32	13	1557—2000	—
$\langle Be_3N_2 \rangle = 3 \langle Be \rangle + (N_2)$	134 700	—	-40,6	12	298—1000	[123]
$\frac{2}{3} \langle BiCl_3 \rangle = \frac{2}{3} \langle Bi \rangle + (Cl_2)$	62 400	12,05	-66,6	3	298—503	[255]
$\frac{2}{3} \{ BiCl_3 \} = \frac{2}{3} \{ Bi \} + (Cl_2)$	63 570	17,5	-83,4	4	544—714	[255]
$\frac{2}{3} \langle BiCl_3 \rangle = \frac{2}{3} \{ Bi \} + (Cl_2)$	45 330	-3,96	+3,42	5	714—1500	[255]

1	2	3	4	5	6	7
$(\text{BiCl}_3) + 2 \{\text{Bi}\} = 3 (\text{BiCl})$	72 000	—	—54,0	5	873—973	[462]
$(\text{BiBr}_3) + 2 \{\text{Bi}\} = 3 (\text{BiBr})$	66 700	—	—54,0	5	870—980	[462]
$\langle \text{Bi}_2\text{S}_3 \rangle + 3 (\text{H}_2) = 2 \langle \text{Bi} \rangle + 3 (\text{H}_2\text{S})$	24 500	27,73	—114,7	3	298—544	[212]
$\langle \text{Bi}_2\text{O}_3 \rangle = 2 \{\text{Bi}\} + 1\frac{1}{2}\text{O}_2$	—137 890	—	+63,43	1	773—1093	[947]
$\langle \text{C} \rangle + 2 (\text{H}_2) = (\text{CH}_4)$	—16 520	+12,25	—15,62	1	298—1200	[189]
$\langle \text{C} \rangle + 2 (\text{F}_2) = (\text{CF}_4)$	—220 000	—	+36,0	5	298—1500	—
$\langle \text{C} \rangle + 2 (\text{Cl}_2) = (\text{CCl}_4)$	—26 250	—5,16	49,32	1	350—800	[255]
$\langle \text{C} \rangle + \frac{1}{2} (\text{O}_2) = (\text{CO})$	—26 700	—	—20,95	1	298—2500	[191]
$\langle \text{C} \rangle + (\text{O}_2) = (\text{CO}_2)$	—94 200	—	—0,2	1	298—2000	[191]
$\langle \text{C} \rangle + \frac{1}{2} (\text{S}_2) = (\text{CS})$	59 000	—	—22,75	7	1873—2073	[361]
$\langle \text{C} \rangle + (\text{S}_2) = (\text{CS}_2)$	—3 100	—	—1,73	1	298—1600	[192]
$2 (\text{CO}) + (\text{S}_2) = 2 (\text{COS})$	—45 720	—	+37,4	3	298—1500	[192]
Графит $\leftrightarrow$ алмаз	+310	—	1,13	0,2	298—1500	[198]
$\langle \text{CaF}_2 \rangle_\alpha = \langle \text{Ca} \rangle + (\text{F}_2)$	293 300	7,7	—64,4	5	298—1123	—
$\langle \text{CaF}_2 \rangle_\alpha = \{\text{Ca}\} + (\text{F}_2)$	297 600	16,9	—98,35	6	1123—1424	—
$\langle \text{CaF}_2 \rangle_\beta = \{\text{Ca}\} + (\text{F}_2)$	285 000	—	—35,0	7	1424—1756	—
$\langle \text{CaCl}_2 \rangle = \langle \text{Ca} \rangle + (\text{Cl}_2)$	189 900	—	—34,0	3	298—1055	[255]
$\{\text{CaCl}_2\} = \{\text{Ca}\} + (\text{Cl}_2)$	195 400	24,44	—112,6	5	1120—1900	[255]
$2 \langle \text{CaO} \rangle = 2 \langle \text{Ca} \rangle + (\text{O}_2)$	302 650	—	—47,32	3	298—1124	[191]
$2 \langle \text{CaO} \rangle = 2 \{\text{Ca}\} + (\text{O}_2)$	307 100	—	—51,28	3	1124—1760	[191]
$2 \langle \text{CaO} \rangle = 2 (\text{Ca}) + (\text{O}_2)$	380 200	—	—93,24	5	1760—2500	[191]
$2 \langle \text{CaS} \rangle = 2 \langle \text{Ca} \rangle_\alpha + (\text{S}_2)$	258 870	—	—45,62	2	298—673	[192]
$2 \langle \text{CaS} \rangle = 2 \langle \text{Ca} \rangle_\beta + (\text{S}_2)$	259 100	—	—45,92	2	673—1124	[192]
$2 \langle \text{CaS} \rangle = 2 \{\text{Ca}\} + (\text{S}_2)$	263 560	—	—49,88	3	1124—1760	[192]
$2 \langle \text{CaS} \rangle = 2 (\text{Ca}) + (\text{S}_2)$	336 710	—	—91,44	5	1760—2000	[192]
$\langle \text{Ca}_3\text{N}_2 \rangle = 3 \langle \text{Ca} \rangle + (\text{N}_2)$	105 000	—	—50,0	11	298—1100	—
$\langle \text{Ca} \rangle_\alpha + 2 \langle \text{C} \rangle = \langle \text{CaC}_2 \rangle$	—13 600	—	—5,9	3	298—720	[189]
$\langle \text{Ca} \rangle_\beta + 2 \langle \text{C} \rangle = \langle \text{CaC}_2 \rangle$	—11 620	—	—8,64	3	720—1123	[189]
$\{\text{Ca}\} + 2 \langle \text{C} \rangle = \langle \text{CaC}_2 \rangle$	—13 700	—	—6,80	3	1123—1963	[189]
$(\text{Ca}) + 2 \langle \text{C} \rangle = \langle \text{CaC}_2 \rangle$	—51 210	—	+12,3	5	1963—2200	—

	2	3	4	5	6	7
$\langle \text{CaCO}_3 \rangle = \langle \text{CaO} \rangle + \langle \text{CO}_2 \rangle$	40 250	—	-34,4	1	449—1150	[370]
$\langle \text{Ca} \rangle + \langle \text{Si} \rangle = \langle \text{CaSi} \rangle$	-36 000	—	-0,5	4	298—1123	—
$\{\text{Ca}\} + \langle \text{Si} \rangle = \{\text{CaSi}\}$	-25 750	—	-6,58	5	1520—1717	—
$2 \{\text{Ca}\} + \langle \text{Si} \rangle = \{\text{Ca}_2\text{Si}\}$	-42 600	—	-4,65	5	1200—1717	—
$\langle \text{CaO} \rangle + \langle \text{SiO}_2 \rangle = \langle \text{CaSiO}_3 \rangle_\alpha$	-21 300	—	+0,12	1	298—1483	[193]
$\langle \text{CaO} \rangle + \langle \text{SiO}_2 \rangle = \langle \text{CaSiO}_3 \rangle_\beta$	-19 900	—	-0,82	2	1483—1813	[193]
$2 \langle \text{CaO} \rangle + \langle \text{SiO}_2 \rangle = \langle \text{Ca}_2\text{SiO}_4 \rangle$	-30 200	—	-1,2	2,5	298—1700	—
$2 \langle \text{CdO} \rangle = 2 \langle \text{Cd} \rangle + \langle \text{O}_2 \rangle$	174 500	—	-99,9	—	1242—1379	[491]
$\langle \text{CeCl}_3 \rangle = \langle \text{Ce} \rangle + 1\frac{1}{2} \langle \text{Cl}_2 \rangle$	255 200	18,4	-114,9	4	298—900	[476]
$\langle \text{CeO}_2 \rangle = \langle \text{Ce} \rangle + \langle \text{O}_2 \rangle$	260 900	5,0	-65,25	3	298—1000	—
$2 \langle \text{CeS} \rangle = 2 \langle \text{Ce} \rangle + \langle \text{S}_2 \rangle$	267 000	—	-40,0	10	298—2200	[192]
$2 \langle \text{CeN} \rangle = 2 \langle \text{Ce} \rangle + \langle \text{N}_2 \rangle$	156 000	—	-57,5	17	298—1000	[123]
$\langle \text{CeC} \rangle = \langle \text{Ce} \rangle + \langle \text{C} \rangle$	27 900	—	-8,2	—	815—940	[465]
$2 \langle \text{CoCl}_3 \rangle = 2 \langle \text{CoCl}_2 \rangle + \langle \text{Cl}_2 \rangle$	33 800	—	-36,3	2	900—1100	[208]
$\langle \text{CoCl}_2 \rangle = \langle \text{Co} \rangle + \langle \text{Cl}_2 \rangle$	78 700	6,9	-54,12	3	298—1000	—
$\{\text{CoCl}_2\} = \langle \text{Co} \rangle + \langle \text{Cl}_2 \rangle$	72 200	9,2	-54,52	4	1000—1323	—
$\langle \text{CoCl}_2 \rangle = \langle \text{Co} \rangle + \langle \text{Cl}_2 \rangle$	31 700	-13,8	+47,8	4	1323—1786	—
$\langle \text{CoF}_2 \rangle = \langle \text{Co} \rangle + \langle \text{F}_2 \rangle$	158 000	—	-33,7	6	298—1450	—
$2 \langle \text{CoO} \rangle = 2 \langle \text{Co} \rangle + \langle \text{O}_2 \rangle$	111 800	—	-33,8	2	298—1400	—
$\langle \text{Co}_3\text{O}_4 \rangle = 3 \langle \text{CoO} \rangle + \frac{1}{2} \langle \text{O}_2 \rangle$	43 800	—	-35,4	3	298—1300	—
$\frac{1}{4} \langle \text{Co}_9\text{S}_8 \rangle = \frac{9}{4} \langle \text{Co} \rangle + \langle \text{S}_2 \rangle$	79 240	—	-39,81	2	298—1048	[192]
$\frac{1}{2} \langle \text{Co}_9\text{S}_8 \rangle + \langle \text{S}_2 \rangle = \frac{3}{2} \langle \text{Co}_3\text{S}_4 \rangle$	-51 640	—	+34,03	3	600—750	[196]
$3 \langle \text{CoS}_2 \rangle = \langle \text{Co}_3\text{S}_4 \rangle + \langle \text{S}_2 \rangle$	50 160	—	-50,41	3	600—900	[196]
$\langle \text{Co}_2\text{C} \rangle = 2 \langle \text{Co} \rangle + \langle \text{C} \rangle$	-3 950	—	+2,08	5	298—1200	[189]
$\langle \text{CrCl}_2 \rangle = \langle \text{Cr} \rangle + \langle \text{Cl}_2 \rangle$	93 900	8,7	-55,0	3	298—1088	[255]
$\{\text{CrCl}_2\} = \langle \text{Cr} \rangle + \langle \text{Cl}_2 \rangle$	86 900	8,36	-47,5	3	1088—1577	[255]
$\langle \text{CrCl}_2 \rangle = \langle \text{Cr} \rangle + \langle \text{Cl}_2 \rangle$	27 700	-6,26	+37,0	5	1577—2100	[255]
$\frac{2}{3} \langle \text{CrCl}_3 \rangle = \frac{2}{3} \langle \text{Cr} \rangle + \langle \text{Cl}_2 \rangle$	87 400	7,42	-58,4	5	298—1200	[255]
$\langle \text{Cr}_2\text{O}_3 \rangle = 2 \langle \text{Cr} \rangle + 1\frac{1}{2} \langle \text{O}_2 \rangle$	277 190	—	-53,25	2	298—2100	[191]
$2 \langle \text{Cr}_2\text{N} \rangle = 4 \langle \text{Cr} \rangle + \langle \text{N}_2 \rangle$	51 900	11,5	-66,0	5	298—1400	[307]

1	2	3	4	5	6	7
$4 \langle \text{CrN} \rangle = 2 \langle \text{Cr}_2\text{N} \rangle + (\text{N}_2)$	64 000	11,5	-83,2	5		
$\frac{1}{6} \langle \text{Cr}_{23}\text{C}_6 \rangle = \frac{23}{6} \langle \text{Cr} \rangle + \langle \text{C} \rangle$	+16 380	—	+1,54	3	298—1400	[307]
$\frac{23}{27} \langle \text{Cr}_7\text{C}_3 \rangle = \frac{7}{27} \langle \text{Cr}_{23}\text{C}_6 \rangle + \langle \text{C} \rangle$	10 050	—	2,85	3	298—1673	[189]
$\frac{7}{5} \langle \text{Cr}_3\text{C}_2 \rangle = \frac{3}{5} \langle \text{Cr}_7\text{C}_3 \rangle + \langle \text{C} \rangle$	3 200	—	0,20	3	298—1673	[189]
$\langle \text{CuCl} \rangle + \frac{1}{2} (\text{H}_2) = \langle \text{Cu} \rangle + (\text{HCl})$	-43 660	-4,17	+31,81	2	298—1673	[189]
$\langle \text{Cu}_3\text{Cl}_2 \rangle + \frac{3}{2} (\text{H}_2) = 3 \langle \text{Cu} \rangle + 3 (\text{HCl})$	-4 500	—	-9,4	2	298—1300	[25]
$\langle \text{Cu}_2\text{O} \rangle = 2 \langle \text{Cu} \rangle + \frac{1}{2} (\text{O}_2)$	40 500	3,92	-29,5	1	1300	[25]
$\langle \text{Cu}_2\text{O} \rangle = 2 \langle \text{Cu} \rangle + \frac{1}{2} (\text{O}_2)$	46 700	3,92	-34,1	1	298—1356	—
$2 \langle \text{CuO} \rangle = \langle \text{Cu}_2\text{O} \rangle + \frac{1}{2} (\text{O}_2)$	34 950	6,1	-44,3	1,5	1356—1503	—
$\langle \text{Cu}_2\text{S} \rangle_\alpha = 2 \langle \text{Cu} \rangle + \frac{1}{2} (\text{S}_2)$	35 655	4,34	-27,31	0,5	298—1300	—
$\langle \text{Cu}_2\text{S} \rangle_\alpha = \langle \text{Cu}_2\text{S} \rangle_\beta$	-490	-8,63	+23,53	1	298—376	[307]
$\langle \text{Cu}_2\text{S} \rangle_\gamma = 2 \langle \text{Cu} \rangle + \frac{1}{2} (\text{S}_2)$	34 150	6,22	-28,74	1	—	[307]
$\langle \text{FeCl}_2 \rangle = \langle \text{Fe} \rangle_\alpha + (\text{Cl}_2)$	82 770	6,98	-50,84	1	623—1360	[307]
$\langle \text{FeCl}_2 \rangle = \langle \text{Fe} \rangle + (\text{Cl}_2)$	68 450	—	-15,22	1	298—950	[255]
$\langle \text{FeCl}_2 \rangle = \langle \text{Fe} \rangle_\gamma + (\text{Cl}_2)$	25 250	-23,0	+89,65	1	950—1300	[255]
$2 \langle \text{FeCl}_3 \rangle = 2 \langle \text{FeCl}_2 \rangle + (\text{Cl}_2)$	25 900	—	-38,7	4	1300—1812	[255]
$2 \langle \text{FeCl}_3 \rangle = \langle \text{Fe}_2\text{Cl}_6 \rangle$	-32 550	—	+31,65	1	400—500	[210]
$\langle \text{FeF}_2 \rangle = \langle \text{Fe} \rangle + (\text{F}_2)$	167 000	—	-31,8	1	778—978	[210]
$2 \langle \text{FeBr}_3 \rangle = 2 \langle \text{FeBr}_2 \rangle + (\text{Br}_2)$	44 600	—	-33,7	6	298—1350	—
$\langle \text{FeI}_2 \rangle = \langle \text{Fe} \rangle + (\text{I}_2)$	45 770	6,9	-51,2	2	750	[421]
$\langle \text{FeI}_2 \rangle = \langle \text{Fe} \rangle + (\text{I}_2)$	40 600	11,5	-58,6	5	298—867	—
$2 \langle \text{FeI}_3 \rangle = 2 \langle \text{FeI}_2 \rangle + (\text{I}_2)$	32 000	—	-32,0	6	867—1208	—
$\langle \text{FeO} \rangle = \langle \text{Fe} \rangle + \frac{1}{2} (\text{O}_2)$	63 310	—	-15,62	2	700—1000	[421]
$\langle \text{FeO} \rangle = \langle \text{Fe} \rangle + \frac{1}{2} (\text{O}_2)$	55 620	—	-10,83	3	298—1642	[191]
$\langle \text{Fe}_3\text{O}_4 \rangle = 3 \langle \text{FeO} \rangle + \frac{1}{2} (\text{O}_2)$	74 620	—	-29,9	3	1808—2000	[191]
$3 \langle \text{Fe}_2\text{O}_3 \rangle = 2 \langle \text{Fe}_3\text{O}_4 \rangle + \frac{1}{2} (\text{O}_2)$	59 620	—	-33,62	3	298—1642	[191]
$\langle \text{Fe} \rangle + 2 (\text{H}_2\text{O}) = \langle \text{Fe}(\text{OH})_2 \rangle + (\text{H}_2)$	42 700	—	-7,31	8	298—1460	[191]
$2 \langle \text{FeS} \rangle_\alpha = 2 \langle \text{Fe} \rangle_\alpha + (\text{S}_2)$	74 320	—	-31,18	2	1573—1733	[436]
$2 \langle \text{FeS} \rangle_\beta = 2 \langle \text{Fe} \rangle_\alpha + (\text{S}_2)$	71 820	—	-25,12	1	298—412	[192]
				1	412—1179	[192]

$2 \langle \text{FeS} \rangle_{\beta} = 2 \langle \text{Fe} \rangle_{\gamma} + (\text{S}_2)$	72 140	—	-25,48	2	1179—1261	[192]
$2 \langle \text{FeS}_2 \rangle = 2 \langle \text{FeS} \rangle + (\text{S}_2)$	86 700	—	-90,0	3	600—1100	[192]
$\langle \text{Fe}_4\text{N} \rangle = 4 \langle \text{Fe} \rangle + 1/2 (\text{N}_2)$	200	-11,62	24,85		298—950	[123]
$\langle \text{Fe}_3\text{P} \rangle = 3 \langle \text{Fe} \rangle + 1/2 (\text{P}_2)$	51 000	—	-11,3	8	298—1439	[191]
$3 \langle \text{FeCO}_3 \rangle = \langle \text{Fe}_3\text{O}_4 \rangle + 2 (\text{CO}_2) + (\text{CO})$	52 800	—	-11,22	14	298—700	[191]
$2 \langle \text{Fe} \rangle + (\text{O}_2) + \langle \text{SiO}_2 \rangle = \langle \text{Fe}_2\text{SiO}_4 \rangle$	-135 300	—	+34,4	3	298—1478	[193]
$2 \langle \text{Fe} \rangle + (\text{O}_2) + 2 \langle \text{TiO}_2 \rangle = 2 \langle \text{FeTiO}_3 \rangle$	-129 220	—	+25,86	2	1173—1400	[193]
$2 \langle \text{Fe} \rangle + (\text{O}_2) + 2 \langle \text{Cr}_2\text{O}_3 \rangle = 2 \langle \text{FeCr}_2\text{O}_4 \rangle$	-131 600	—	+24,2	3	1173—1700	[193]
$2 \langle \text{Fe} \rangle + (\text{O}_2) + 2 \langle \text{Al}_2\text{O}_3 \rangle = 2 \langle \text{FeAl}_2\text{O}_4 \rangle$	-150 000	—	+41,8	8	1100—1400	[193]
$\langle \text{Ga}_2\text{O}_3 \rangle = 2 \{ \text{Ga} \} + 1 1/2 \text{O}_2$	-259 340	—	+78,11	1	820—1073	[945]
$2 \langle \text{GeI}_2 \rangle = \langle \text{Ge} \rangle + (\text{GeI}_4)$	32 500	18,4	-94,6	3	298—643	[108]
$\langle \text{GeO} \rangle = 1/2 \langle \text{Ge} \rangle + 1/2 \langle \text{GeO}_2 \rangle$	-54 600	-6,9	+62,0	4	298—860	[108]
$\langle \text{GeO}_2 \rangle = \langle \text{Ge} \rangle + \text{O}_2$	-137 330	—	+44,68	1	600—1173	—
$2 (\text{HF}) = (\text{H}_2) + (\text{F}_2)$	130 200	—	+1,9		298—2500	—
$1/3 (\text{H}_2) + 1/2 (\text{Cl}_2) = (\text{HCl})$	-21 770	0,99	-5,22	0,6	298—2100	[255]
$(\text{H}_2) + 1/2 (\text{O}_2) = (\text{H}_2\text{O})$	-57 250	4,48	-2,21	0,3	298—2500	—
	-58 900	—	13,1	1	298—2500	[191]
$(\text{H}_2) + \langle \text{S} \rangle = (\text{H}_2\text{S})$	-3 320	11,72	-44,55	0,6	298—392	[122]
$2 (\text{H}_2) + (\text{S}_2) = 2 (\text{H}_2\text{S})$	-40 210	7,25	-1,21	0,7	298—1750	[122]
	-43 160	—	23,61	1	298—1800	[192]
$1/2 (\text{N}_2) + 1 1/2 (\text{H}_2\text{O}) = (\text{NH}_3)$	-10 400	7,1	3,79	0,5	298—1000	[123]
	-12 050	—	+26,7	2	298—1000	[184]
$\langle \text{In}_2\text{O}_3 \rangle + 3 (\text{H}_2) = 2 \{ \text{In} \} + 3 (\text{H}_2\text{O})$	44 960	3,35	-49,63	3	430—1123	[238]
$\langle \text{In}_2\text{O}_3 \rangle = 2 \{ \text{In} \} + 1 1/2 \text{O}_2$	-215 550	—	+72,63	1	800—1123	[946]
$\langle \text{InS} \rangle + (\text{H}_2) = \{ \text{In} \} + (\text{H}_2\text{S})$	41 900	2,75	-41,4	3	298—1000	[335]
$\langle \text{IrO}_2 \rangle = \langle \text{Ir} \rangle + (\text{O}_2)$	52 200	12,65	-77,25	4	298—1366	[274]
$\langle \text{Ir} \rangle + 1 1/2 (\text{O}_2) = (\text{IrO}_3)$	4 150	—	+10,8		1473—1673	[423]
$2/3 \langle \text{Ir}_2\text{S}_3 \rangle = 4/3 \langle \text{Ir} \rangle + (\text{S}_2)$	64 500	—	-44,66	5	1000—1600	[192]
$\langle \text{KCl} \rangle = \{ \text{K} \} + 1/2 (\text{Cl}_2)$	104 900	—	-24,0	1	298—1043	[255]
$\{ \text{KCl} \} = (\text{K}) + 1/2 (\text{Cl}_2)$	116 600	—	-35,2	1,5	1043—1680	[255]

1	2	3	4	5	6	7
$\langle \text{KCl} \rangle = \langle \text{K} \rangle + 1/2 \langle \text{Cl}_2 \rangle$	66 000	-16,1	46,84	2		
$\langle \text{K}_2\text{O} \rangle = 2 \langle \text{K} \rangle + 1/2 \langle \text{O}_2 \rangle$	86 600	4,6	-44,6	3	1680—2300	[255]
$\langle \text{La}_2\text{O}_3 \rangle = 2 \langle \text{La} \rangle + 1 1/2 \langle \text{O}_2 \rangle$	447 200	9,2	-96,9	4	298—	—
$\langle \text{LaN} \rangle = \langle \text{La} \rangle + 1/2 \langle \text{N}_2 \rangle$	72 100	—	-25,0	4	298—1000	—
$2 \langle \text{LiOH} \rangle = \langle \text{Li}_2\text{O} \rangle + \langle \text{H}_2\text{O} \rangle$	34 940	—	-25,98	9	298—1000	[123]
$\{ \text{Li}_2\text{CO}_3 \} = \{ \text{Li}_2\text{O} \} + \langle \text{CO}_2 \rangle$	77 950	—	-69,0	3	648—795	[48]
$\langle \text{MgF}_2 \rangle = \langle \text{Mg} \rangle + \langle \text{F}_2 \rangle$	267 200	—	-40,2	3	$T_{\text{пл}} - 1125$	[532]
$\langle \text{MgF}_2 \rangle = \{ \text{Mg} \} + \langle \text{F}_2 \rangle$	269 300	—	-42,5	3	298—923	—
$\langle \text{MgCl}_2 \rangle = \langle \text{Mg} \rangle + \langle \text{Cl}_2 \rangle$	154 440	9,88	-68,18	3	923—1276	—
$\{ \text{MgCl}_2 \} = \{ \text{Mg} \} + \langle \text{Cl}_2 \rangle$	147 850	13,58	-72,77	1	298—923	[255]
$\{ \text{MgCl}_2 \} = \langle \text{Mg} \rangle + \langle \text{Cl}_2 \rangle$	184 100	20,71	-121,52	1,5	987—1376	[255]
$\langle \text{MgCl}_2 \rangle = \langle \text{Mg} \rangle + \langle \text{Cl}_2 \rangle$	134 500	-2,29	-17,94	1,5	1380—1691	[255]
$\langle \text{MgO} \rangle = \langle \text{Mg} \rangle + 1/2 \langle \text{O}_2 \rangle$	144 350	2,95	-33,95	5	1691—2000	[255]
$\langle \text{MgO} \rangle = \{ \text{Mg} \} + 1/2 \langle \text{O}_2 \rangle$	145 350	0,24	-26,95	1,5	298—923	[191a]
$\checkmark \langle \text{MgO} \rangle = \langle \text{Mg} \rangle + 1/2 \langle \text{O}_2 \rangle$	181 600	7,37	-75,7	1,5	923—1380	[191a]
$\langle \text{Mg}(\text{OH})_2 \rangle = \langle \text{MgO} \rangle + \langle \text{H}_2\text{O} \rangle$	11 000	—	-24,0	3	1380—2500	[191a]
$\langle \text{MgS} \rangle = \langle \text{Mg} \rangle + 1/2 \langle \text{S}_2 \rangle$	99 650	—	-22,8	5	653—923	[420]
$\langle \text{MgS} \rangle = \{ \text{Mg} \} + 1/2 \langle \text{S}_2 \rangle$	101 800	—	-25,65	5	298—923	[192]
$\checkmark \langle \text{MgS} \rangle = \langle \text{Mg} \rangle + 1/2 \langle \text{S}_2 \rangle$	134 350	—	-48,75	5	923—1380	[192]
$\langle \text{Mg}_3\text{N}_2 \rangle_\alpha = 3 \langle \text{Mg} \rangle + \langle \text{N}_2 \rangle$	109 600	—	-47,41	3	1380—2000	[192]
$\langle \text{Mg}_3\text{N}_2 \rangle_\beta = 3 \{ \text{Mg} \} + \langle \text{N}_2 \rangle$	115 970	—	-54,30	3	298—923	[184]
$\langle \text{Mg}_3\text{N}_2 \rangle_\gamma = 3 \{ \text{Mg} \} + \langle \text{N}_2 \rangle$	115 750	—	-54,09	3	923—1061	[184]
$\langle \text{MgCO}_3 \rangle = \langle \text{MgO} \rangle + \langle \text{CO}_2 \rangle$	28 100	—	-40,6	3	1061—1300	[184]
$\langle \text{MgO} \rangle + \langle \text{SiO}_2 \rangle = \langle \text{MgSiO}_3 \rangle$	-8 900	—	+1,1	4	298—1000	[191]
$2 \langle \text{MgO} \rangle + \langle \text{SiO}_2 \rangle = \langle \text{Mg}_2\text{SiO}_4 \rangle$	-15 120	—	0,0	1	298—1600	[193]
$\langle \text{MnCl}_2 \rangle = \langle \text{Mn} \rangle_\alpha + \langle \text{Cl}_2 \rangle$	116 300	8,37	-56,0	2	298—1700	[193]
$\{ \text{MnCl}_2 \} = \langle \text{Mn} \rangle_\beta + \langle \text{Cl}_2 \rangle$	107 970	9,11	-49,15	1	298—923	—
$\{ \text{MnCl}_2 \} = \langle \text{Mn} \rangle_\delta + \langle \text{Cl}_2 \rangle$	105 930	4,07	-31,84	1	993—1373	—
$\langle \text{MnCl}_2 \rangle = \{ \text{Mn} \} + \langle \text{Cl}_2 \rangle$	53 450	-16,4	+68,2	1,5	1400—1504	—
$\langle \text{MnO} \rangle = \langle \text{Mn} \rangle + 1/2 \langle \text{O}_2 \rangle$	91 950	—	-17,4	2	1517—	—
				3	298—1500	[191]

✓	$\langle \text{MnO} \rangle = \{ \text{Mn} \} + \frac{1}{2} (\text{O}_2)$	95 400	—	—19,7	3	1500—2050	[191]
	$\langle \text{MnS} \rangle = \langle \text{Mn} \rangle_{\alpha} + \frac{1}{2} (\text{S}_2)$	64 000	—	—15,32	1,5	298—1000	[192]
	$\langle \text{MnS} \rangle = \langle \text{Mn} \rangle_{\beta} + \frac{1}{2} (\text{S}_2)$	64 540	—	—15,86	1,5	1000—1374	[192]
	$\langle \text{MnS} \rangle = \langle \text{Mn} \rangle_{\delta} + \frac{1}{2} (\text{S}_2)$	65 510	—	—16,56	1,5	1410—1517	[192]
✓	$\langle \text{MnS} \rangle = \{ \text{Mn} \} + \frac{1}{2} (\text{S}_2)$	69 010	—	—18,86	2	1517—1803	[192]
	$\{ \text{MnS} \} = \{ \text{Mn} \} + \frac{1}{2} (\text{S}_2)$	62 770	—	—15,40	2	1803—2000	[192]
	$\langle \text{Mn}_3\text{C} \rangle = 3 \langle \text{Mn} \rangle + \langle \text{C} \rangle$	3 330	—	+0,26	3	298—1010	[189]
	$\langle \text{MnSiO}_3 \rangle = \langle \text{MnO} \rangle + \langle \text{SiO}_2 \rangle$	5 920	—	—3,0	4	298—1600	[193]
	$\langle \text{MoI}_2 \rangle = \langle \text{Mo} \rangle + 2 (\text{I})$	25 000	—	9,5	2	1050—1500	[278]
	$\langle \text{MoO}_2 \rangle = \langle \text{Mo} \rangle + (\text{O}_2)$	140 500	4,6	—56,8	6	298—1300	[307]
	$\langle \text{MoO}_3 \rangle = \langle \text{MoO}_2 \rangle + \frac{1}{2} (\text{O}_2)$	38 700	—	—19,5	3	298—1300	[307]
317	$2 \langle \text{Mo}_2\text{N} \rangle = 4 \langle \text{Mo} \rangle + (\text{N}_2)$	34 400	9,2	—57,9	8	298—1300	[307]
	$\frac{2}{3} \langle \text{Mo}_2\text{S}_3 \rangle = \frac{4}{3} \langle \text{Mo} \rangle + (\text{S}_2)$	85 700	—	—36,41	2	1123—1473	[626]
	$\langle \text{NaF} \rangle = \{ \text{Na} \} + \frac{1}{2} (\text{F}_2)$	137 000	—	—24,9	3	271—1156	—
	$\langle \text{NaCl} \rangle = \{ \text{Na} \} + \frac{1}{2} (\text{Cl}_2)$	99 000	—	—23,6	1,5	298—1073	[255]
	$\{ \text{NaCl} \} = (\text{Na}) + \frac{1}{2} (\text{Cl}_2)$	114 300	—	—35,8	2	1183—1738	—
	$\langle \text{Na}_2\text{S} \rangle = 2 \{ \text{Na} \} + \frac{1}{2} (\text{S}_2)$	105 250	—	—31,45	5	371—1187	[192]
	$\langle \text{Na}_2\text{SiO}_3 \rangle = \langle \text{Na}_2\text{O} \rangle + \langle \text{SiO}_2 \rangle$	55 550	—	+1,40	8	298—1361	[193]
		43 080	—	10,55	10	1361—1600	[193]
	$2 \langle \text{NbCl}_4 \rangle = \langle \text{NbCl}_3 \rangle + (\text{NbCl}_5)$	28 300	—	—47,0	1	475—590	[206]
	$2 \langle \text{NbO} \rangle = 2 \langle \text{Nb} \rangle + (\text{O}_2)$	198 700	11,5	—77,0	4	298—	—
	$2 \langle \text{NbO}_2 \rangle = 2 \langle \text{NbO} \rangle + (\text{O}_2)$	185 100	11,5	—79,5	4	298—	—
	$2 \langle \text{Nb}_2\text{O}_5 \rangle = 4 \langle \text{NbO}_2 \rangle + (\text{O}_2)$	149 700	11,5	—68,9	5	298—	—
	$\langle \text{NbC} \rangle = \langle \text{Nb} \rangle + \langle \text{C} \rangle$	31 100	—	—0,4		1180—1370	[656]
	$\langle \text{NdCl}_3 \rangle + (\text{H}_2\text{O}) = \langle \text{NdOCl} \rangle + 2 (\text{HCl})$	20 910	—	—30,31	3	785	[137]
	$\langle \text{NiCl}_2 \rangle + (\text{H}_2) = \langle \text{Ni} \rangle + 2 (\text{HCl})$	29 075	6,15	—58,53	0,8	298—1260	[30]
	$\langle \text{NiO} \rangle = \langle \text{Ni} \rangle + \frac{1}{2} (\text{O}_2)$	56 010	—	—20,37	2	298—1725	[191]
	$\langle \text{NiO} \rangle = \{ \text{Ni} \} + \frac{1}{2} (\text{O}_2)$	62 650	—	—25,98	3	1725—2200	[191]
	$\langle \text{Ni}_3\text{C} \rangle = 3 \langle \text{Ni} \rangle + \langle \text{C} \rangle$	—8 110	—	+1,70	3	298—1000	[189]

1	2	3	4	5	6	7
	79 240	—	—39,01	2	650—800	[196]
$\langle \text{Ni}_3\text{S}_2 \rangle = 3 \langle \text{Ni} \rangle + (\text{S}_2)$	69 960	—	—34,41	3	670—850	[196]
$2 \langle \text{NiS} \rangle = 2 \langle \text{Ni} \rangle + (\text{S}_2)$	53 860	4,35	—50,05	3	298—1200	[237]
$(\text{P}_2) = 2 (\text{P}_2)$	22 850	4,37	—56,22	4	298—1000	[237]
$(\text{PCl}_2) = (\text{PCl}_3) + (\text{Cl}_2)$	85 000	—	—34,3	2	298—771	[255]
$\langle \text{PbCl}_2 \rangle = \text{Pb} + (\text{Cl}_2)$	83 600	14,12	—73,3	3	771—1224	[255]
$\{\text{PbCl}_2\} = \{\text{Pb}\} + (\text{Cl}_2)$	37 800	—16,3	+57,92	3	1224—1500	[255]
$(\text{PbCl}_2) = \{\text{Pb}\} + (\text{Cl}_2)$	105 700	6,9	—68,86	4	298—600	—
$2 \langle \text{PbO} \rangle = 2 \langle \text{Pb} \rangle + (\text{O}_2)$	107 500	—	—52,6	4	600—760	—
$2 \langle \text{PbO} \rangle = 2 \{\text{Pb}\} + (\text{O}_2)$	106 600	—	—51,4	4	760—1150	—
$2 \langle \text{PbO} \rangle = 2 \{\text{Pb}\} + (\text{O}_2)$	72 710	—	—34,17	3	298—600	[192]
$2 \langle \text{PbS} \rangle = 2 \langle \text{Pb} \rangle + (\text{S}_2)$	75 160	—	—38,25	3	600—1380	[192]
$2 \langle \text{PbS} \rangle = 2 \{\text{Pb}\} + (\text{S}_2)$	25 340	—	—3,8	2	473—573	[481]
$\langle \text{PbSe} \rangle = \langle \text{Pb} \rangle + \{\text{Se}\}$						
$\langle \text{PdCl}_2 \rangle = \langle \text{Pd} \rangle + (\text{Cl}_2)$						
$\{\text{PdCl}_2\} = \langle \text{Pd} \rangle + (\text{Cl}_2)$	22 400	5,75	—36,9	2	298—1133	[274]
$\langle \text{PdO} \rangle = \langle \text{Pd} \rangle + 1/2 (\text{O}_2)$	21 530	—	—30,07	3	785	[137]
$\langle \text{PrCl}_3 \rangle + (\text{H}_2\text{O}) = \langle \text{PrOCl} \rangle + 2 (\text{HCl})$	—39 270	—	+0,93	2	1373—1823	[423]
$(\text{PtO}_2) = \langle \text{Pt} \rangle + (\text{O}_2)$	66 100	—	—43,6	5	1000—1700	[192]
$2 \langle \text{PtS} \rangle = 2 \langle \text{Pt} \rangle + (\text{S}_2)$	43 750	—	—43,8	5	700—1100	[192]
$2 \langle \text{PtS}_2 \rangle = 2 \langle \text{PtS} \rangle + (\text{S}_2)$	64 200	9,2	—68,6	5	298—1500	—
$\langle \text{ReS}_2 \rangle = \langle \text{Re} \rangle + (\text{S}_2)$	—45 140	—	+4,94	1	1473—1773	[423]
$(\text{RhO}_2) = \langle \text{Rh} \rangle + (\text{O}_2)$	21 650	—4,83	—8,4	2	298—1400	[434]
$(\text{RuCl}_4) = \langle \text{Ru} \rangle + 2 (\text{Cl}_2)$	61 800	10,35	—86,5	—	—	[434]
$\langle \text{RuCl}_3 \rangle = \langle \text{Ru} \rangle + 1 1/2 (\text{Cl}_2)$	73 600	6,9	—62,4	—	298—1850	[605]
$\langle \text{RuO}_2 \rangle = \langle \text{Ru} \rangle + (\text{O}_2)$	—14 200	—	+15,94	2,5	298—1300	[21]
$(\text{S}_2) = 1/2 (\text{S}_4)$	—21 240	—	+23,1	1	298—1300	[21]
$(\text{S}_2) = 1/3 (\text{S}_6)$	—23 040	—	+25,3	2	298—1300	[21]
$(\text{S}_2) = 1/4 (\text{S}_8)$	+77 250	—	—29,7	10	298—2000	[221]
$(\text{S}_2) = 2 (\text{S})$						



1	2	3	4	5	6	7
$2 \langle \text{SO} \rangle = \langle \text{S}_2 \rangle + \langle \text{O}_2 \rangle$	30 800	—	+2,8	7	298--2000	—
$\langle \text{S}_2 \rangle + 2 \langle \text{O}_2 \rangle = 2 \langle \text{SO}_2 \rangle$	-173 240	—	34,62	1	298--2000	[192]
$\langle \text{S}_2 \rangle + 3 \langle \text{O}_2 \rangle = 2 \langle \text{SO}_3 \rangle$	-218 440	—	77,34	3	318--1800	[192]
$\langle \text{Sb}_2\text{O}_3 \rangle = 2 \langle \text{Sb} \rangle + 1\frac{1}{2} \langle \text{O}_2 \rangle$	-164 340	—	+57,62	1	773--900	[947]
$\langle \text{SiCl}_4 \rangle = \langle \text{Si} \rangle + 2 \langle \text{Cl}_2 \rangle$	155 600	3,64	-43,9	3	298--1000	—
$\langle \text{Si} \rangle + \langle \text{SiCl}_4 \rangle = 2 \langle \text{SiCl}_2 \rangle$	83 000	12,0	-89,4	3	298--1800	[209]
$\langle \text{SiO}_2 \rangle + \langle \text{Si} \rangle = 2 \langle \text{SiO} \rangle$	169 600	12,9	-124,3	3	298--1700	[221]
$\langle \text{SiO}_2 \rangle = \langle \text{Si} \rangle + \langle \text{O}_2 \rangle$	215 600	—	-41,5	3	700--1700	—
✓ $\langle \text{SiO}_2 \rangle = \langle \text{Si} \rangle + \langle \text{O}_2 \rangle$	227 700	—	-48,7	3	1700--2000	—
$\langle \text{Si}_3\text{N}_4 \rangle = 3 \langle \text{Si} \rangle + 2 \langle \text{N}_2 \rangle$	177 000	5,76	-96,3	6	298--1686	[590]
$\langle \text{Si}_3\text{N}_4 \rangle = 3 \langle \text{Si} \rangle + 2 \langle \text{N}_2 \rangle$	209 000	—	-96,8	1	1686--1973	[590]
$\langle \text{SiC} \rangle = \langle \text{Si} \rangle + \langle \text{C} \rangle$	14 000	1,3	-5,68	2,5	298--1686	—
319 $\langle \text{SiC} \rangle = \langle \text{Si} \rangle + \langle \text{C} \rangle$	27 100	2,73	-18,1	2	1686--2000	[502, 468, 189]
$\langle \text{SiS} \rangle = \langle \text{Si} \rangle + \frac{1}{2} \langle \text{S}_2 \rangle$	12 740	—	-19,18	2	863--1680	[948]
$\langle \text{SnCl}_2 \rangle = \langle \text{Sn} \rangle + \langle \text{Cl}_2 \rangle$	79 600	—	-28,3	4	520--925	—
$\langle \text{SnCl}_4 \rangle = \langle \text{Sn} \rangle + 2 \langle \text{Cl}_2 \rangle$	122 500	—	-36,0	2,5	500--1200	—
$\langle \text{SnO}_2 \rangle = \langle \text{Sn} \rangle + \langle \text{O}_2 \rangle$	140 180	—	-51,52	1	770--980	[433]
$\langle \text{TaCl}_5 \rangle = \langle \text{TaCl}_4 \rangle + \frac{1}{2} \langle \text{Cl}_2 \rangle$	33 600	—	-31,3	—	—	[615]
$2 \langle \text{TaCl}_4 \rangle = \langle \text{TaCl}_3 \rangle + \langle \text{TaCl}_5 \rangle$	27 000	—	-48,3	—	—	[615]
$3 \langle \text{TaCl}_3 \rangle = 2 \langle \text{TaCl}_4 \rangle + \langle \text{TaCl}_5 \rangle$	33 400	—	-32,3	—	—	[615]
$\langle \text{Ta}_2\text{O}_5 \rangle + 3 \langle \text{TaCl}_5 \rangle = 5 \langle \text{TaOCl}_3 \rangle$	99 000	—	-95,0	—	854--1026	[606]
$\langle \text{Ta}_2\text{O}_5 \rangle = 2 \langle \text{Ta} \rangle + 2\frac{1}{2} \langle \text{O}_2 \rangle$	491 000	20,7	-168,4	5	298--2000	[307]
$2 \langle \text{Ta}_2\text{N} \rangle = 2 \langle \text{Ta} \rangle + \langle \text{N}_2 \rangle$	117 800	13,8	-79,7	7	298--2240	[307]
$\langle \text{TaC} \rangle = \langle \text{Ta} \rangle + \langle \text{C} \rangle$	34 900	—	-0,5	—	1250--1400	[656]
$\langle \text{TeO}_2 \rangle = \langle \text{Te} \rangle + \langle \text{O}_2 \rangle$	-75 120	—	+41,18	1	773--973	[947]
$\langle \text{ThO}_2 \rangle = \langle \text{Th} \rangle + \langle \text{O}_2 \rangle$	293 400	1,61	-47,7	5	298--1800	—
$\langle \text{Th}(\text{SO}_4)_2 \rangle = \langle \text{Th} \rangle + \langle \text{S}_2 \rangle + 4 \langle \text{O}_2 \rangle$	645 150	33,2	-331,05	—	—	[569]
$\langle \text{Th}_3\text{N}_4 \rangle = 3 \langle \text{Th} \rangle + 2 \langle \text{N}_2 \rangle$	310 400	—	-89,7	20	298--2000	[123]
$\langle \text{ThC}_2 \rangle = \langle \text{Th} \rangle + 2 \langle \text{C} \rangle$	45 000	—	-2,6	10	298--2300	—

	2	3	4	5	6	7
$2 \langle \text{TiCl}_3 \rangle = \langle \text{TiCl}_3 \rangle + \langle \text{TiCl}_4 \rangle$	40 500	18,4	-96,4			
$\langle \text{TiCl}_4 \rangle = \langle \text{Ti} \rangle + 2 \langle \text{Cl}_2 \rangle$	180 700	1,8	-34,65	4	298-1000	
$2 \langle \text{TiI}_2 \rangle = \langle \text{Ti} \rangle + \langle \text{TiI}_4 \rangle$	50 600	13,8	-76,5	3	298-1700	
$\sqrt{\langle \text{TiO} \rangle = \langle \text{Ti} \rangle + \frac{1}{2} \langle \text{O}_2 \rangle}$	122 300		-21,3	8	298-1000	[184]
$\langle \text{Ti}_2\text{O}_3 \rangle = 2 \langle \text{TiO} \rangle + \frac{1}{2} \langle \text{O}_2 \rangle$	114 150		-19,05	4	600-2000	[149]
$2 \langle \text{Ti}_3\text{O}_5 \rangle = 3 \langle \text{Ti}_2\text{O}_3 \rangle + \frac{1}{2} \langle \text{O}_2 \rangle$	88 500		-19,7	4	298-2000	[149]
$3 \langle \text{TiO}_2 \rangle = \langle \text{Ti}_2\text{O}_3 \rangle + \frac{1}{2} \langle \text{O}_2 \rangle$	73 000		-23,0	3	700-2000	[149]
$2 \langle \text{TiN} \rangle = 2 \langle \text{Ti} \rangle_\alpha + \langle \text{N}_2 \rangle$	160 500		-44,4	3	298-2123	[149]
$2 \langle \text{TiN} \rangle = 2 \langle \text{Ti} \rangle_\beta + \langle \text{N}_2 \rangle$	161 700		-45,54	4	298-1155	[184]
$\langle \text{TiC} \rangle = \langle \text{Ti} \rangle + \langle \text{C} \rangle$	43 750		-2,41	4	1155-1500	[184]
$\langle \text{TiC} \rangle = \langle \text{Ti}' \rangle + \langle \text{C} \rangle$	44 600		-3,16	3	298-1155	[189]
$\langle \text{UF}_4 \rangle = \langle \text{U} \rangle + 2 \langle \text{F}_2 \rangle$	448 500		-67,4	3	1155-2000	[189]
$\langle \text{UF}_4 \rangle = \langle \text{U} \rangle_\gamma + 2 \langle \text{F}_2 \rangle$	433 100		-55,6		298-1309	[399]
$\langle \text{UF}_4 \rangle = \langle \text{U} \rangle + 2 \langle \text{F}_2 \rangle$					1309-1405	[399]
$\langle \text{UF}_6 \rangle = \langle \text{UF}_4 \rangle + \langle \text{F}_2 \rangle$	73 000				1405-1730	[399]
$\langle \text{UF}_6 \rangle = \langle \text{UF}_4 \rangle + \langle \text{F}_2 \rangle$	62 300		-30,4		298-337	[399]
$\langle \text{UF}_6 \rangle = \langle \text{UF}_4 \rangle + \langle \text{F}_2 \rangle$	74 900		+2,8		298-1309	[399]
$\langle \text{UCl}_4 \rangle = \langle \text{U} \rangle + 2 \langle \text{Cl}_2 \rangle$	253 100	14,3	-7,1		1309-1730	[399]
$\langle \text{UCl}_4 \rangle = \langle \text{U} \rangle + 2 \langle \text{Cl}_2 \rangle$	236 700		-112,8		298-861	[399]
$\langle \text{UCl}_6 \rangle = \langle \text{UCl}_4 \rangle + \langle \text{Cl}_2 \rangle$	-2 600		-52,0		861-1060	[399]
$\langle \text{UCl}_6 \rangle = \langle \text{UCl}_4 \rangle + \langle \text{Cl}_2 \rangle$			+1,5		450-900	[399]
$\langle \text{UBr}_4 \rangle = \langle \text{U} \rangle + 2 \langle \text{Br}_2 \rangle$	211 000		-70,9		298-792	[399]
$\langle \text{UBr}_4 \rangle = \langle \text{U} \rangle + 2 \langle \text{Br}_2 \rangle$	194 000		-49,2		298-792	[399]
$\langle \text{UO}_2 \rangle = \langle \text{U} \rangle + \langle \text{O}_2 \rangle$	258 000		-40,0		792-1050	[399]
$\langle \text{UO}_2 \rangle = \langle \text{U} \rangle + \langle \text{O}_2 \rangle$	269 700	15,4	-97,0		298-1405	[399]
$2 \langle \text{U}_4\text{O}_9 \rangle = 8 \langle \text{UO}_2 \rangle + \langle \text{O}_2 \rangle$	86 700	23,0	-105,3		1405-2000	[399]
$\langle \text{U}_3\text{O}_8 \rangle = 3 \langle \text{UO}_2 \rangle + \langle \text{O}_2 \rangle$	75 800		-34,0		298-1395	[399]
$\langle \text{UN} \rangle = \langle \text{U} \rangle + \frac{1}{2} \langle \text{N}_2 \rangle$	70 000		-20,5		298-1395	[399]
$\langle \text{UN} \rangle = \langle \text{U} \rangle + \frac{1}{2} \langle \text{N}_2 \rangle$	71 200		-21,5		298-1405	[399]
$\langle \text{UC} \rangle = \langle \text{U} \rangle + \langle \text{C} \rangle$	21 600		+1,5		1405-2000	[399]
$\langle \text{UC} \rangle = \langle \text{U} \rangle + \langle \text{C} \rangle$	24 600		-1,2	1,5	298-Т <sub>пл</sub>	
				1,5	Т <sub>пл</sub> -2500	

	2	3	4	5	6	7
$\langle UC_2 \rangle = \langle U \rangle + 2 \langle C \rangle$	27 700	—	—2,6	2	$T_{\text{IIII}} - 2050$	—
$2 \langle VCl_3 \rangle = \langle VCl_2 \rangle + \langle VCl_4 \rangle$	38 000	—	—39,6	—	698—928	[581]
$2 \langle VBr_3 \rangle + \langle Br_2 \rangle = 2 \langle VBr_1 \rangle$	19 200	—	—32,9	—	523—873	[617]
$2 \langle VO \rangle = 2 \langle V \rangle + \langle O_2 \rangle$	205 900	—	—35,9	6	900—1800	[4]
$2 \langle V_2O_3 \rangle = 4 \langle VO \rangle + \langle O_2 \rangle$	175 300	—	—40,5	5	823—1385	[4]
$4 \langle VO_2 \rangle = 2 \langle V_2O_3 \rangle + \langle O_2 \rangle$	102 800	—	—33,5	4	1020—1180	[4]
$2 \langle V_2O_6 \rangle = 4 \langle VO_2 \rangle + \langle O_2 \rangle$	64 480	—	—45,6	3	298—943	[4]
$2 \langle V_2O_5 \rangle = 4 \langle VO_2 \rangle + \langle O_2 \rangle$	84 300	—	—40,3	4	943—1800	[4]
$\langle VC \rangle = \langle V \rangle + \langle C \rangle$	24 100	—	—1,5	—	1180—1370	[656]
$\langle WO_2 \rangle = \langle W \rangle + \langle O_2 \rangle$	138 500	—	—36,6	5	298—1500	—
$\langle WO_3 \rangle = \langle W \rangle + 1\frac{1}{2} \langle O_2 \rangle$	201 500	10,2	—91,7	5	298—1400	[191]
$\langle WS_2 \rangle = \langle W \rangle + \langle S_2 \rangle$	62 360	—	—23,0	10	298—1400	[192]
$\langle WC \rangle = \langle W \rangle + \langle C \rangle$	9 000	—	0,4	3	298—2000	—
$\langle ZnCl_2 \rangle = \langle Zn \rangle + \langle Cl_2 \rangle$	101 385	12,85	—75,45	3	298—586	[255]
$\{ZnCl_2\} = Zn + \langle Cl_2 \rangle$	93 950	—	—27,35	5	586—1005	[255]
$\langle ZnCl_2 \rangle = \langle Zn \rangle + \langle Cl_2 \rangle$	93 800	9,44	—38,6	5	1180—1800	—
$\langle ZnO \rangle = \langle Zn \rangle + \frac{1}{2} \langle O_2 \rangle$	84 100	6,9	—44,14	1,5	298—693	—
$\langle ZnO \rangle = \langle Zn \rangle + \frac{1}{2} \langle O_2 \rangle$	115 420	10,35	—82,38	2	1170—2000	—
$\langle ZnS \rangle = \langle Zn \rangle + \frac{1}{2} \langle S_2 \rangle$	63 650	4,6	—36,68	4	298—693	—
$\langle ZnS \rangle = \langle Zn \rangle + \frac{1}{2} \langle S_2 \rangle$	94 970	8,05	—74,92	5	1120—2000	—
$2 \langle ZnO \rangle + \langle SiO_2 \rangle = \langle Zn_2SiO_4 \rangle$	—7 130	—	—0,23	2	300—1300	[135]
$\langle ZrCl_4 \rangle = \langle Zr \rangle + 2Cl_2$	—233 250	—	+69,46	1	298—700	—
$\langle ZrO_2 \rangle_\alpha = \langle Zr \rangle_\alpha + \langle O_2 \rangle$	259 940	4,33	—59,12	4	298—1143	[307]
$\langle ZrO_2 \rangle_\beta = \langle Zr \rangle_\beta + \langle O_2 \rangle$	260 200	6,44	—65,99	4	1478—2138	[307]
$2 \langle ZrN \rangle = 2 \langle Zr \rangle_\alpha + \langle N_2 \rangle$	174 000	—	—44,61	3	298—1135	[184]
$2 \langle ZrN \rangle = 2 \langle Zr \rangle_\beta + \langle N_2 \rangle$	175 850	—	—46,22	3	1135—1500	[184]
$\langle ZrC \rangle = \langle Zr \rangle + \langle C \rangle$	44 100	—	—2,2	3	298—2200	—

Приложение 9. Парциальные и интегральные избыточные энергии Гиббса, кал/моль, и энтропии, кал/(К·моль), сплавов серебра

Система	Компонент	Термохимическая функция	T, К	Значения термохимической функции при атомной доле N <sub>2</sub> второго элемента системы						Литература
				0	0,1	0,3	0,5	0,7	0,9	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
<Ag—Al>	<Ag> <Al>	$\Delta\bar{G}_{Al}^E$	722	-5 600	-5 620	-3 130	—	—	—	[99]
	{Ag} {Al}	$\Delta H$	1273	0	-750	-1 530	-942	-270	+67	[99]
<Ag—Au>	{Al}	$\Delta\bar{H}_{Al}$	1273	-8 500	-6 553	-2 146	+1320	+540	+97	[99]
	<Ag> <Au>	$\Delta H$	800	0	-430	-967	-1111	-900	-370	[99]
{Ag—Au}	<Au>	$\Delta\bar{H}_{Au}$	800	-4 850	-3 796	-2 137	-1009	-334	-34	[99]
	{Ag} {Au}	$\Delta H$	1350	0	-443	-1 033	-1230	-1033	-443	[99]
<Ag—Bi>	{Au}	$\Delta\bar{H}_{Au}$	1350	-4 920	-3 985	-2 410	-1230	-443	-49	[99]
	{Ag} {Bi}	$\Delta H$	1000	0	—	+167	+292	+409	+250	[99]
<Ag—Cd>	{Bi}	$\Delta\bar{H}_{Bi}$	1000	—	—	+558	+674	+438	+65	[99]
	<Ag> <Cd>	$\Delta H$	673	0	-603	-1 458	—	-1540	—	[99]
{Ag—Cd}	<Cd>	$\Delta\bar{H}_{Cd}$	673	-6 400	-5 597	-3 684	—	—	—	[99]
	{Ag} {Cd}	$\Delta G^E$	1223	0	-521	-1 092	-1134	-810	-286	[99]
<Ag—Cu>	{Cd}	$\Delta\bar{G}_{Cd}^E$	1223	—	-4 536	-2 070	-710	-132	0	[99]
	{Ag} {Cu}	$\Delta H$	1423	0	+455	+921	+1014	+829	+352	[99]
<Ag—Ga>	{Cu}	$\Delta\bar{H}_{Cu}$	1423	+5 500	+3 750	+1 788	+900	+343	+38	[99]
	{Ag} {Ga}	$\Delta H$	1000	0	—	-868	-638	-204	+55	[99]
<Ag—Ge>	{Ga}	$\Delta\bar{H}_{Ga}$	1000	—	—	-863	+350	+411	+77	[99]
	{Ag} {Ge}	$\Delta H$	1250	0	-163	+94	+534	+642	+329	[99]
	{Ge}	$\Delta\bar{H}_{Ge}$	1250	-3 000	-510	+1 750	+1310	+492	+61	[99]

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
$\langle \text{Ag—Hg} \rangle$	$\langle \text{Hg} \rangle$	$\Delta \bar{G}_{\text{Hg}}^E$	500	-2 930	-2 320	-294	—	—	—	[99]
$\{ \text{Ag—In} \}$	$\{ \text{Ag} \} \{ \text{In} \}$	$\Delta H$	1100	0	—	-1 350	-988	-472	-122	[99]
	$\{ \text{In} \}$	$\Delta \bar{H}_{\text{In}}$	—	-4 500	—	-1 973	-426	+157	+22	[99]
$\langle \text{Ag—Mg} \rangle$	$\langle \text{Ag} \rangle \langle \text{Mg} \rangle$	$\Delta H$	773	0	-1 110	—	-4400	—	—	[99]
	$\langle \text{Mg} \rangle$	$\Delta \bar{H}_{\text{Mg}}$	773	-11 200	-9 185	—	—	—	—	[99]
$\langle \text{Ag—Mn} \rangle$	$\langle \text{Mn} \rangle_{\beta}$	$\Delta \bar{G}_{\text{Mn}}^E$	1150	+200	+818	+1 710	—	—	—	[99]
$\{ \text{Ag—Pb} \}$	$\{ \text{Ag} \} \{ \text{Pb} \}$	$\Delta H$	1273	0	+252	+696	+885	+711	+274	[99]
	$\{ \text{Pb} \}$	$\Delta \bar{H}_{\text{Pb}}$	1273	+2 500	+2 500	+1 913	+880	+220	+111	[99]
$\langle \text{Ag—Pd} \rangle$	$\langle \text{Ag} \rangle \langle \text{Pd} \rangle$	$\Delta H$	1200	0	-664	-1 317	-1200	-780	-250	[99]
	$\langle \text{Pd} \rangle$	$\Delta \bar{G}_{\text{Pd}}^E$	1200	-5 860	-4 080	-1 140	+230	+210	+21	[99]
$\{ \text{Ag—S} \}$	$1/2 (\text{S}_2)$	$\Delta \bar{H}_{\text{S}}$	1400	-17 370	-20 530	-29 450	—	—	—	[307]
$\langle \text{Ag—Sb} \rangle$	$\langle \text{Sb} \rangle$	$\Delta \bar{G}_{\text{Sb}}^E$	600	-814	-1 336	—	—	—	—	[99]
$\{ \text{Ag—Sb} \}$	$\{ \text{Ag} \} \{ \text{Sb} \}$	$\Delta H$	1250	0	-504	-630	-15	+240	+157	[99]
	$\{ \text{Sb} \}$	$\Delta \bar{H}_{\text{Sb}}$	1250	-6 000	-4 022	+1 531	+1060	+352	+40	[99]
$\langle \text{Ag—Si} \rangle$	$\{ \text{Ag} \} \{ \text{Si} \}$	$\Delta H$	1473	0	-62	+187	+628	+856	+509	[967]
	$\{ \text{Si} \}$	$\Delta \bar{H}_{\text{Si}}$	1473	-1 193	+24	+1 672	+1565	+855	+167	[967]
$\{ \text{Ag—Sn} \}$	$\{ \text{Ag} \} \{ \text{Sn} \}$	$\Delta H$	1250	0	-536	-640	-227	+59	+83	[99]
	$\{ \text{Sn} \}$	$\Delta \bar{H}_{\text{Sn}}$	900	—	—	—	+600	+190	+42	[99]
	$\{ \text{Sn} \}$	$\Delta \bar{G}_{\text{Sn}}^E$	1250	+990	-334	-1 233	-1025	-552	-77	[99]
$\{ \text{Ag—Tl} \}$	$\{ \text{Ag} \} \{ \text{Tl} \}$	$\Delta H$	—	—	+173	+450	+594	+547	+280	[99]
	$\{ \text{Tl} \}$	$\Delta \bar{H}_{\text{Tl}}$	975	—	—	+1 220	+735	+328	+64	[99]

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
⟨Ag—Zn⟩	⟨Ag⟩ ⟨Zn⟩	$\Delta H$	873	0	-400	-2 025	-952	-930	—	[99]
	⟨Zn⟩	$\Delta \bar{H}_{Zn}$	873	-2 826	-3 397	-2 248	-1885	-50	—	[99]
{Ag—Zn}	{Ag} {Zn}	$\Delta G^E$	1023	—	—	-1 020	-1104	-860	-320	[99]
	{Zn}	$\Delta \bar{G}_{Zn}^E$	1023	—	—	-2 600	-1005	-227	-8	[99]
{Ag—Al}	{Ag} {Al}	$\Delta S^E$	1273	0	-0,013	+0,018	+0,372	+0,479	+0,274	[99]
	{Al}	$\Delta \bar{S}_{Al}^E$	1273	-0,314	0,00	+0,312	+1,298	+0,416	+0,069	[99]
⟨Ag—Au⟩	⟨Ag⟩ ⟨Au⟩	$\Delta S^E$	800	0	-0,122	-0,287	-0,343	-0,289	-0,125	[99]
	⟨Au⟩	$\Delta \bar{S}_{Au}^E$	800	-1,356	-1,103	-0,672	-0,345	-0,125	-0,014	[99]
324 {Ag—Au}	{Ag} {Au}	$\Delta S^E$	1350	0	-0,148	-0,367	-0,468	-0,418	-0,190	[99]
	{Au}	$\Delta \bar{S}_{Au}^E$	1350	-1,584	-1,376	-0,947	-0,541	-0,216	-0,026	[99]
{Ag—Bi}	{Ag} {Bi}	$\Delta S^E$	1000	0	—	+0,172	+0,097	+0,132	+0,072	[99]
	{Bi}	$\Delta \bar{S}_{Bi}^E$	1000	—	—	-0,107	+0,066	+0,168	+0,001	[99]
⟨Ag—Cd⟩	⟨Ag⟩ ⟨Cd⟩	$\Delta S^E$	673	0	-0,085	-0,201	—	-0,348	—	[99]
	⟨Cd⟩	$\Delta \bar{S}_{Cd}^E$	673	-1,486	-0,514	-1,117	—	—	—	[99]
{Ag—Cu}	{Ag} {Cu}	$\Delta S^E$	1423	0	+0,104	+0,154	+0,121	+0,081	+0,030	[99]
	{Cu}	$\Delta \bar{S}_{Cu}^E$	1423	+1,430	+0,737	+0,109	+0,024	+0,020	+0,001	[99]
{Ag—Ga}	{Ag} {Ga}	$\Delta S^E$	1000	0	—	+0,361	+0,481	+0,622	+0,404	[99]
	{Ga}	$\Delta \bar{S}_{Ga}^E$	1000	—	—	+0,470	+0,921	+0,685	+0,120	[99]
{Ag—In}	{Ag} {In}	$\Delta S^E$	1250	0	-0,006	+0,227	+0,466	+0,467	+0,208	[99]

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
	{In}	$\Delta \bar{S}_{Ge}^E$	1250	-0,640	+0,424	+1,264	+0,802	+0,276	+0,016	[99]
{Ag—In}	{Ag} {In}	$\Delta S^E$	1100	0	—	-0,871	-0,607	-0,302	-0,104	[99]
	{In}	$\Delta \bar{S}_{In}^E$	1100	—	—	-1,346	+0,337	+0,022	-0,001	[99]
<Ag—Mg>	<Ag> <Mg>	$\Delta S^E$	773	0	+0,133	—	-0,090	—	—	[99]
	<Mg>	$\Delta \bar{S}_{Mg}^E$	773	+1,682	+3,186	—	—	—	—	[99]
{Ag—Pb}	{Ag} {Pb}	$\Delta S^E$	1273	0	+0,161	+0,375	+0,438	+0,305	+0,093	[99]
	{Pb}	$\Delta \bar{S}_{Pb}^E$	1273	+2,12	+1,334	+0,895	+0,345	+0,006	-0,01	[99]
<Ag—Pd>	<Ag> <Pd>	$\Delta S^E$	1200	0	-0,203	-0,38	-0,438	-0,405	-0,167	[99]
{Ag—S}	$1/2 (S_2)$	$\Delta \bar{S}_S^E$	1400	-11,2	-12,33	-17,28	—	—	—	[307]
{Ag—Sb}	{Ag} {Sb}	$\Delta S^E$	1250	0	+0,068	+0,31	+0,606	+0,544	+0,23	[99]
	{Sb}	$\Delta \bar{S}_{Sb}^E$	1250	+1,012	+0,536	+2,004	+0,820	+0,232	+0,027	[99]
{Ag—Si}	{Si}	$\Delta \bar{S}_{Si}^E$	1473	-1,29	-0,715	-0,025	+0,24	+0,215	+0,07	[967]
{Ag—Sn}	{Ag} {Sn}	$\Delta S^E$	1250	0	-0,16	-0,043	+0,189	+0,206	+0,046	[99]
	{Sn}	$\Delta \bar{S}_{Sn}^E$	900	—	—	—	+0,334	+0,034	+0,021	[99]
{Ag—Tl}	{Ag} {Tl}	$\Delta S^E$	975	0	—	+0,14	+0,133	+0,089	+0,053	[99]
	{Tl}	$\Delta \bar{S}_{Tl}^E$	975	—	—	+0,21	+0,06	+0,028	+0,025	[99]
<Ag—Zn>	<Ag> <Zn>	$\Delta S^E$	873	—	-0,096	+0,109	+0,376 $\beta$	+0,255 $\epsilon$	—	[99]
	<Zn>	$\Delta \bar{S}_{Zn}^E$	873	-0,03	+0,006	+0,419	-0,370 $\beta$	+0,712 $\epsilon$	—	[99]

Приложение 10. Термохимические функции бинарных металлических систем.  
 Парциальные и интегральные теплоты или избыточные энергии Гиббса, кал/моль, и энтропии, кал/(К·моль), сплавов алюминия

Система	Компонент	Термохимическая функция	T, К	Значения термохимической функции при атомной доле N <sub>2</sub> второго элемента системы						Литература
				0	0,1	0,3	0,5	0,7	0,9	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
<Al—Ag>	<Ag>	$\Delta\bar{G}_{Ag}^E$	722	+706	—	—	—	—527 $\zeta$	—14	[99]
	{Al} {Ag}	$\Delta H$	1273	0	+67	—270	—942	—1531	—749	[99]
{Al—Ag}	{Ag}	$\Delta\bar{H}_{Ag}$	1273	+1 750	—203	—2 158	—3 205	—1267	—104	[99]
	{Al} {Au}	$\Delta H$	1338	0	—1 845	—5 795	—8 070	—7147	—2916	[99]
{Al—Au}	{Au}	$\Delta\bar{H}_{Au}$	1338	—16 665	—19 624	—17 924	—10 092	—3194	—205	[99]
	{Be}	$\Delta\bar{H}_{Be}$	1600	—	—	—	+5 112	+2450	+380	[99]
{Al—Be}	{Al} {Bi}	$\Delta H$	—	0	+532	+1 512	+1 708	+1167	+440	[99]
{Al—Bi}	{Bi}	$\Delta\bar{H}_{Bi}$	1173	+5 310	—	—	—	+154	+31	[99]
	{Al} {Cu}	$\Delta H$	1373	0	—459	—1 445	—2 163	—1980	—800	[99]
{Al—Cu}	{Cu}	$\Delta\bar{H}_{Cu}$	1373	—4 225	—4 850	—4 675	—3 270	—680	—65	[99]
	{Fe}	$\Delta\bar{H}_{Fe}$	971	—30 700	—	—	—	—	—	[99]
{Al—Fe}	{Al} {Ga}	$\Delta H$	1023	0	+71	+148	+157	+120	+49	[99]
{Al—Ga}	{Ga}	$\Delta\bar{H}_{Ga}$	1023	+832	+600	+290	+113	+40	+3	[99]
	{Al} {Ge}	$\Delta H$	1200	0	—272	—729	—928	—773	—300	[99]
{Al—Ge}	{Ge}	$\Delta\bar{H}_{Ge}$	1200	—2 760	—2 658	—1 960	—997	—274	—9	[99]
	{Al} {In}	$\Delta H$	1173	0	+584	+1 241	+1 365	+1087	+455	[99]
{Al—In}	{In}	$\Delta\bar{H}_{In}$	1173	+6 800	+5 006	+2 506	+1 137	+401	+48	[99]
	{Al} {Mg}	$\Delta H$	1073	0	—312	—719	—806	—614	—230	[99]
{Al—Mg}	{Mg}	$\Delta\bar{H}_{Mg}$	1073	—3 480	—2 833	—1 580	—641	—157	—8	[99]



1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
{Al—Pb}	{Al} {Pb}	$\Delta H$	>1650	0	+924	+2 130	+2 236	+1540	+584	[99]
	{Pb}	$\Delta \bar{H}_{Pb}$	1200	+9 970	—	—	—	—	—	[99]
{Al—Si}	{Al} {Si}	$\Delta H$	—	0	—244	—585	—742	—662	—300	—
	{Si}	$\Delta \bar{H}_{Si}$	—	—2 500	—2 175	—1 500	—860	—336	—42	—
{Al—Sn}	{Al} {Sn}	$\Delta H$	973	0	+464	+900	+966	+762	+316	[99]
	{Sn}	$\Delta \bar{H}_{Sn}$	973	+5 845	+3 680	+1 690	+766	+273	+33	[99]
{Al—Zn}	{Al} {Zn}	$\Delta H$	653	0	+326	+715	+825	—	—	[99]
	{Zn}	$\Delta \bar{H}_{Zn}$	653	+3 742	+2 850	+1 504	+905	—	—	[99]
327 {Al—Zn}	{Al} {Zn}	$\Delta H$	1000	0	+225	+516	+614	+526	+234	[99]
	{Zn}	$\Delta \bar{H}_{Zn}$	1000	+2 538	+1 995	+1 178	+631	+145	+36	[99]
{Al—Ag}	{Al} {Ag}	$\Delta S^E$	1273	0	+0,274	+0,48	+0,372	+0,018	—0,013	[99]
	{Ag}	$\Delta \bar{S}_{Ag}^E$	1273	+3,515	+2,122	+0,627	—0,553	—0,109	—0,015	[99]
{Al—Au}	{Al} {Au}	$\Delta \bar{S}^E$	1338	0	+0,326	+0,124	—0,028	+0,044	+0,127	[99]
	{Au}	$\Delta S_{Au}^E$	1338	+5,635	+1,428	—0,991	—0,058	+0,23	+0,056	[99]
{Al—Be}	{Be}	$\Delta \bar{S}_{Be}^E$	1600	—	—	—	+2,502	+1,151	+0,178	[99]
{Al—Bi}	{Bi}	$\Delta \bar{S}_{Bi}^E$	1173	—1,524	—	—	—	—0,074	+0,019	[99]
{Al—Cu}	{Al} {Cu}	$\Delta S^E$	1373	0	+0,275	0,615	+0,812	+0,918	+0,491	[99]
	{Cu}	$\Delta \bar{S}_{Cu}^E$	1373	+3,238	+2,344	+1,505	+1,141	+0,871	+0,092	[99]

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
{Al—Ga}	{Al} {Ga}	$\Delta S^E$	1023	0	+0,043	+0,083	+0,080	+0,056	+0,021	[99]
	{Ga}	$\Delta \bar{S}_{Ga}^E$	1023	+0,52	+0,35	+0,14	+0,037	+0,013	+0,001	[99]
{Al—Ge}	{Al} {Ge}	$\Delta S^E$	1200	0	+0,087	+0,131	+0,104	+0,07	+0,026	[99]
	{Ge}	$\Delta \bar{S}_{Ge}^E$	1200	+1,176	+0,622	+0,098	+0,023	+0,011	+0,001	[99]
{Al—In}	{Al} {In}	$\Delta S^E$	1173	0	+0,095	+0,164	+0,142	+0,088	+0,032	[99]
	{In}	$\Delta \bar{S}_{In}^E$	1173	+1,20	+0,74	+0,198	+0,031	0	+0,007	[99]
328 {Al—Mg}	{Al} {Mg}	$\Delta S^E$	1073	0	+0,001	-0,106	-0,198	-0,195	-0,086	[99]
	{Mg}	$\Delta \bar{S}_{Mg}^E$	1073	+0,30	-0,255	-0,532	-0,322	-0,109	-0,008	[99]
{Al—Si}	{Al} {Si}	$\Delta S^E$	—	0	+0,054	+0,112	+0,060	-0,013	-0,053	—
	{Si}	$\Delta \bar{S}_{Si}^E$	—	+0,61	+0,455	+0,10	-0,13	-0,14	-0,03	—
{Al—Sn}	{Al} {Sn}	$\Delta S^E$	973	0	+0,160	+0,27	+0,29	+0,25	+0,12	[99]
	{Sn}	$\Delta \bar{S}_{Sn}^E$	973	+2,245	+1,107	+0,468	+0,265	+0,128	+0,03	[99]
<Al—Zn>	<Al> <Zn>	$\Delta S^E$	653	0	+0,115	+0,254	+0,314	—	—	[99]
	<Zn>	$\Delta \bar{S}_{Zn}^E$	635	+1,426	+1,009	+0,51	+0,524	—	—	[99]
{Al—Zn}	{Al} {Zn}	$\Delta S^E$	1000	0	+0,081	+0,171	+0,226	+0,212	+0,08	[99]
	{Zn}	$\Delta \bar{S}_{Zn}^E$	1000	+1,007	+0,65	+0,405	+0,311	+0,106	-0,005	[99]

Приложение 11. Парциальные и интегральные избыточные энергии Гиббса, кал/моль, и энтропии, кал/(К·моль), сплавов золота

Система	Компонент	Термохимическая функция	T, К	Значения термохимической функции при атомной доле N <sub>2</sub> второго элемента системы						Литература
				0	0,1	0,3	0,5	0,7	0,9	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
⟨Au—Ag⟩	⟨Au⟩ ⟨Ag⟩	$\Delta H$	800	0	-371	-899	-1111	-967	-429	[99]
	⟨Ag⟩	$\Delta \bar{H}_{Ag}$	800	-4 040	-3 404	-2 220	-1214	-466	-55	[99]
{Au—Ag}	{Au} {Ag}	$\Delta H$	1350	0	-443	-1 033	-1230	-1033	-443	[99]
	{Ag}	$\Delta \bar{H}_{Ag}$	1350	-4 920	-3 985	-2 411	-1230	-443	-49	[99]
{Au—Al}	{Au} {Al}	$\Delta H$	1338	0	-2 916	-7 147	-8070	-5795	-1845	[99]
	{Al}	$\Delta \bar{H}_{Al}$	1338	-30 724	-27 304	-16 370	-6047	-597	+130	[99]
329 {Au—Bi}	{Au} {Bi}	$\Delta H$	973	0	—	+100	+150	+120	+45	[99]
	{Bi}	$\Delta \bar{H}_{Bi}$	973	—	—	+423	+167	+29	+2	[99]
⟨Au—Cd⟩	⟨Au⟩ ⟨Cd⟩	$\Delta H$	700	0	-1 431 $\alpha$	-3 393 $\alpha_2$	-4440 $\beta$	-3660 $\epsilon$	—	[99]
	⟨Cd⟩	$\Delta \bar{H}_{Cd}$	700	-15 600	-13 203	-9 390 $\alpha_2$	-4855 $\beta$	-4200 $\epsilon$	—	[99]
{Au—Cd}	{Au} {Cd}	$\Delta G^E$	1000	0	—	—	3153	-2574	-1036	[99]
	{Cd}	$\Delta \bar{G}_{Cd}^E$	1000	—	—	—	-3173	-936	-77	[99]
⟨Au—Co⟩	⟨Co⟩ $\beta$	$\Delta \bar{H}_{Co}$	1150	+9 590	+8 877	—	—	—	—	[99]
⟨Au—Cu⟩	⟨Au⟩ ⟨Cu⟩	$\Delta H$	800	0	-290	-854	-1221	-1189	-440	[99]
	⟨Cu⟩	$\Delta \bar{H}_{Cu}$	800	-2 780	-2 956	-2 610	-1765	-632	+29	[99]
{Au—Cu}	{Au} {Cu}	$\Delta H$	1550	0	-343	-839	-1044	-915	-408	[99]
	{Cu}	$\Delta \bar{H}_{Cu}$	1550	-3 725	-3 163	-2 090	-1156	-449	-53	[99]
⟨Au—Fe⟩	⟨Au⟩ ⟨Fe⟩ $\alpha$	$\Delta H$	1123	0	+528	+1 167	+1566	—	—	[99]
	⟨Fe⟩ $\alpha$	$\Delta \bar{H}_{Fe}$	1123	+6 090	+4 415	+2 870	+2310	—	—	[99]

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
{Au—Fe}	{Au} {Fe}	$\Delta H$	1473	0	+1 400	+3 360	+4110	—	—	[99]
	{Fe}	$\Delta \bar{H}_{Fe}$	1473	15 500	12 795	+8 153	+4380	—	—	[99]
{Au—Ga}	{Au} {Ga}	$\Delta H$	1030	0	—1 885	—3 750	—3820	—2720	—968	[976]
	{Ga}	$\Delta \bar{H}_{Ga}$	1030	—22 400	—15 600	—6 730	—2290	—495	—29	[976]
{Au—Ge}	{Au} {Ge}	$\Delta H$	1423	0	—510	—1 080	—1120	—830	—300	[957]
<Au—Hg>	<Hg>	$\Delta \bar{H}_{Hg}$	500	—1 270	—530	—	—	—	—	[99]
{Au—Mn}	{Au} {Mn}	$\Delta G^E$	1535	0	—837	—2 706	—4205	—3407	—1120	[99]
	{Mn}	$\Delta \bar{G}_{Mn}^E$	1535	—8 500	—8 667	—9 628	—5670	—437	+52	[99]
<Au—Ni>	<Au> <Ni>	$\Delta H$	1150	0	+500	—1 347	+1807	+1608	+643	[99]
	<Ni>	$\Delta \bar{H}_{Ni}$	1150	+5 140	+4 844	+3 768	+2235	+715	+28	[99]
{Au—Pb}	{Au} {Pb}	$\Delta H$	1200	0	—104	—189	—167	—73	+62	[99]
	{Pb}	$\Delta \bar{H}_{Pb}$	1200	—	—728	—272	—22	+131	+82	[99]
<Au—Pd>	<Au> <Pd>	$\Delta H$	—	0	—975	—1 830	—1780	—1132	—344	[958]
	<Pd>	$\Delta \bar{H}_{Pd}$	—	—11 140	—7 710	—3 085	—765	—14	+34	[958]
<Au—Pt>	<Au> <Pt>	$\Delta H$	—	0	0	+265	+635	+795	+455	[958]
	<Pt>	$\Delta \bar{H}_{Pt}$	—	—635	+510	+1 550	+1500	+740	+107	[958]
{Au—Sn}	{Au} {Sn}	$\Delta H$	823	0	—	—2 467	—2766	—2090	—760	[99]
	{Sn}	$\Delta \bar{H}_{Sn}$	823	—	—	—5 422	—2223	—444	—22	[99]
{Au—Te}	<Au> {Te}	$\Delta H$	737	0	—	—	+1010	+659	+253	[965]
{Au—Tl}	{Tl}	$\Delta \bar{H}_{Tl}$	973	—	—	—	+49	—3	—2	[99]
{Au—Zn}	{Au} {Zn}	$\Delta H$	1080	—	—	—4 230	—5436	—4487	—1747	[99]
	{Zn}	$\Delta \bar{H}_{Zn}$	1080	—	—	—12 000	—6020	—1440	—94	[99]

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
⟨Au—Ag⟩	⟨Au⟩ ⟨Ag⟩	$\Delta S^E$	800	0	-0,122	-0,287	-0,343	-0,289	-0,125	[99]
	⟨Ag⟩	$\Delta \bar{S}_{Ag}^E$	800	-1,388	-1,120	-0,672	-0,341	-0,122	-0,013	[99]
{Au—Ag}	{Au} {Ag}	$\Delta S^E$	1350	0	-0,190	-0,418	-0,468	-0,367	-0,148	[99]
	{Ag}	$\Delta \bar{S}_{Ag}^E$	1350	-2,163	-1,658	-0,890	-0,396	-0,121	-0,011	[99]
{Au—Al}	{Au} {Al}	$\Delta S^E$	1338	0	+0,127	+0,044	-0,028	+0,124	+0,326	[99]
	{Al}	$\Delta \bar{S}_{Al}^E$	1338	+2,00	+0,77	-0,392	+0,002	+0,603	+0,203	[99]
{Au—Bi}	{Au} {Bi}	$\Delta S^E$	973	0	—	+0,245	+0,298	+0,244	+0,106	[99]
	{Bi}	$\Delta \bar{S}_{Bi}^E$	973	—	—	+0,61	+0,295	+0,09	+0,015	[99]
⟨Au—Cd⟩	⟨Au⟩ ⟨Cd⟩	$\Delta S^E$	700	0	-0,687 $\alpha$	-1,586 $\alpha_2$	-1,576 $\beta$	-1,51 $\epsilon$	—	[99]
		$\Delta S_{Cd}^E$	700	-8,357	-5,716	-3,81 $\alpha_2$	-1,884 $\beta$	-3,69 $\epsilon$	—	[99]
⟨Au—Co⟩	⟨Co⟩ $\beta$	$\Delta \bar{S}_{Co}^E$	1150	+2,00	+3,524	—	—	—	—	[99]
⟨Au—Cu⟩	⟨Au⟩ ⟨Cu⟩	$\Delta S^E$	800	0	+0,047	+0,081	+0,070	+0,031	+0,06	[99]
	⟨Cu⟩	$\Delta \bar{S}_{Cu}^E$	800	+0,612	+0,360	+0,094	-0,034	+0,023	+0,053	[99]
{Au—Cu}	{Au} {Cu}	$\Delta S^E$	1550	0	+0,113	+0,238	+0,254	+0,189	+0,071	[99]
	{Cu}	$\Delta \bar{S}_{Cu}^E$	1550	+1,306	+0,964	+0,469	+0,181	+0,044	+0,033	[99]
⟨Au—Fe⟩	⟨Au⟩ ⟨Fe⟩ $\alpha$	$\Delta S^E$	1123	0	+0,41	+0,71	+0,76	—	—	[99]
	⟨Fe⟩ $\alpha$	$\Delta \bar{S}_{Fe}^E$	1123	+5,20	+3,03	+1,107	+0,773	—	—	[99]
{Au—Fe}	{Au} {Fe}	$\Delta S^E$	1473	0	+1,09	+2,305	+2,463	—	—	[99]
	{Fe}	$\Delta \bar{S}_{Fe}^E$	1473	+12,763	+9,35	+4,553	+1,76	—	—	[99]

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
{Au—Ga}	{Au} {Ga}	$\Delta S^E$	1400	0	0,0	+0,06	+0,27	0,30	0,06	[976]
	{Ga}	$\Delta \bar{S}_{Ga}^E$	1400	-1,06	0,0	+0,78	+0,625	+0,245	+0,03	[976]
{Au—Ge}	{Au} {Ge}	$\Delta S^E$	1423	0	-0,09	-0,13	+0,03	+0,13	+0,16	[957]
<Au—Hg>	<Hg>	$\Delta \bar{S}_{Hg}^E$	500	-2,00	-1,14	—	—	—	—	[99]
<Au—Ni>	<Au> <Ni>	$\Delta S^E$	1150	0	+0,139	+0,458	+0,668	+0,561	+0,161	[99]
	<Ni>	$\Delta \bar{S}_{Ni}^E$	1150	+1,213	+1,516	+1,513	+0,853	+0,127	-0,039	[99]
{Au—Pb}	{Au} {Pb}	$\Delta S^E$	1200	0	+0,153	+0,357	+0,425	+0,396	+0,261	[99]
	{Pb}	$\Delta \bar{S}_{Pb}^E$	1200	—	1,377	+0,833	+0,425	+0,324	+0,093	[99]
<Au—Pd>	<Au> <Pd>	$\Delta S^E$	—	0	-0,27	-0,63	-0,75	-0,63	-0,27	[958]
	<Pd>	$\Delta \bar{S}_{Pd}^E$	—	-3,0	-2,43	-1,47	-0,75	-0,27	-0,03	[958]
<Au—Pt>	<Au> <Pt>	$\Delta S^E$	—	0	-0,29	-0,58	-0,55	-0,35	-0,105	[958]
	<Pt>	$\Delta \bar{S}_{Pt}^E$	—	-3,50	-2,41	-0,95	-0,225	—	—	[958]
{Au—Sn}	{Au} {Sn}	$\Delta S^E$	823	0	—	+0,498	+0,313	+0,183	+0,093	[99]
	{Sn}	$\Delta \bar{S}_{Sn}^E$	823	—	—	-0,027	-0,152	+0,092	+0,012	[99]
{Au—Tl}	{Tl}	$\Delta \bar{S}_{Tl}^E$	973	—	—	—	+0,638	+0,209	+0,02	[99]
{Au—Zn}	{Au} {Zn}	$\Delta S^E$	1080	0	—	-0,143	-0,493	-0,507	-0,177	[99]
	{Zn}	$\Delta \bar{S}_{Zn}^E$	1080	—	—	-1,57	-1,13	-0,17	+0,01	[99]

Приложение 12. Парциальные и интегральные избыточные энергии Гиббса, кал/моль, и энтропии, кал/(К·моль), сплавов кобальта

Система	Компонент	Термохимическая функция	Т, К	Значения термохимической функции при атомной доле N <sub>2</sub> второго элемента системы						Литература
				0	0,1	0,3	0,5	0,7	0,9	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
{Co—Al}	{Al}	$\Delta\bar{G}_{Al}^E$	1873	-19 754	-16 395	-10 207	—	—	—	[99]
<Co—Cr>	<Co> <Cr>	$\Delta H$	1473	0	+75	+510	—	+1700	+715	[953]
	<Cr>	$\Delta\bar{H}_{Cr}$	1473	+670	+965	+3 140	—	—	+120	[953]
<Co—Cu>	<Cu>	$\Delta\bar{G}_{Cu}^E$	1300	(9 100)	—	—	—	—	—	[99]
<Co—Fe>	<Co> <sub>γ</sub> <Fe> <sub>γ</sub>	$\Delta H$	1473	0	-105	-270	-314	-233	-85	[974]
(Co—Fe) <sub>г. ц. к</sub>	<Fe> <sub>γ</sub>	$\Delta\bar{H}_{Fe}$	1473	-1 085	-996	-677	-260	-53	-4	[974]
{Co—Fe}	{Co} {Fe}	$\Delta H$	1873	0	-219	-508	-580	-456	-182	[974]
	{Fe}	$\Delta\bar{H}_{Fe}$	1873	—	-1 987	-1 140	-500	-146	-14	[974]
{Co—Ge}	<Co> {Ge}	$\Delta H$	1287	0	—	—	-596	-1060	-395	[966]
<Co—Mn>	<Co> <Mn> <sub>β</sub>	$\Delta G^E$	1023	0	-511	-1 127	-1 340	-2485	-1190	[99]
	<Mn> <sub>β</sub>	$\Delta\bar{G}_{Mn}^E$	1023	-5 875	-4 455	-2 482	-1 490	-693	-36	[99]
<Co—Mo>	<Mo>	$\Delta\bar{G}_{Mo}^E$	1350	+4 000	+3 420	—	—	—	—	[99]
Co—Ni	<i>Система близка к идеальной в твердом и жидком состоянии</i>									
<Co—Pt>	<Co> <Pt>	$\Delta G^E$	1273	0	-1 067	-2 491	-2 965	-2491	-1067	[960, 99]
{Co—Si}	{Co} {Si}	$\Delta H$	1873	0	-3 470	-9 310	-11 150	-8170	-2890	[954]
	{Si}	$\Delta\bar{H}_{Si}$	1873	235 000	-34 100	-24 400	-8 800	-1400	-30	[954]
{Co—Sn}	{Co} {Sn}	$\Delta H$	1773	0	-380	-550	-250	+130	+200	[99]
<Co—Cr>	<Co> <Cr>	$\Delta S^E$	1473	0	+0,064	+0,426	—	+1,479	+0,905	[953]
	<Cr>	$\Delta\bar{S}_{Cr}^E$	1473	+0,42	+0,705	+2,635	—	—	+0,545	[953]
<Co—Fe>	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
{Co—Fe}	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
{Co—Si}	{Co} {Si}	$\Delta S^E$	1873	0	-0,61	-1,73	-2,20	-1,72	-0,64	[954]
	{Si}	$\Delta\bar{S}_{Si}^E$	1873	-6,06	-6,29	-4,78	-2,15	-0,44	-0,02	[954]

Приложение 13. Парциальные и интегральные избыточные энергии Гиббса, кал/моль, и энтропии, кал/(К·моль), сплавов хрома

Система	Компонент	Термохимическая функция	T, К	Значения термохимической функции при атомной доле $N_2$ второго элемента системы						Литература
				0	0,1	0,3	0,5	0,7	0,9	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
$\langle \text{Cr}-\text{Co} \rangle$	$\langle \text{Co} \rangle \langle \text{Cr} \rangle$	$\Delta H$	1473	0	+715	+1700	—	+510	+75	[953]
	$\langle \text{Co} \rangle$	$\Delta H_{\text{Co}}$	1473	(8 100)	+6080	—	—	-618	-24	[953]
$\langle \text{Cr}-\text{Fe} \rangle_\alpha$	$\langle \text{Cr} \rangle \langle \text{Fe} \rangle$	$\Delta H$	1550	0	+540	+1260	+1500	+1260	+540	[951]
	$\langle \text{Fe} \rangle$	$\Delta H_{\text{Fe}}$	1550	+6 000	+4860	+2490	+1500	+540	+60	[951]
$\{ \text{Cr}-\text{Fe} \}$	$\{ \text{Cr} \} \{ \text{Fe} \}$	$\Delta H$	1750—2150	0	+455	+1050	+1245	+1045	+460	[951]
	$\{ \text{Fe} \}$	$\Delta H_{\text{Fe}}$	1750—2150	+5 018	+4100	+2430	+1240	+460	+60	[951]
$\langle \text{Cr}-\text{Mo} \rangle$	$\langle \text{Cr} \rangle \langle \text{Mo} \rangle$	$\Delta H$	1400	0	+745	+1555	+1725	+1345	+495	[952]
$\langle \text{Cr}-\text{Ni} \rangle$	$\langle \text{Cr} \rangle \langle \text{Ni} \rangle$	$\Delta H$	—	0	+1163	+2148	+1520	+336	-210	[968]
	$\langle \text{Ni} \rangle$	$\Delta H_{\text{Ni}}$	—	+13 872	+9614	+2461	-1929	-1123	-210	[968]
$\{ \text{Cr}-\text{Ni} \}$	$\{ \text{Cr} \} \{ \text{Ni} \}$	$\Delta G^E$	—	0	-337	-410	-653	-742	-335	[968]
	$\{ \text{Ni} \}$	$\Delta G_{\text{Ni}}^E$	—	—	-625	-853	-1225	-503	-35	[968]
$\langle \text{Cr}-\text{V} \rangle$	$\langle \text{Cr} \rangle \langle \text{V} \rangle$	$\Delta H$	1550	0	-437	-779	-455	-235	-203	[99]
	$\langle \text{V} \rangle$	$\Delta H_{\text{V}}$	1550	-5 210	-3594	-718	+928	-790	-27	[99]
$\langle \text{Cr}-\text{Co} \rangle$	$\langle \text{Cr} \rangle \langle \text{Co} \rangle$	$\Delta S^E$	1473	0	+0,905	+1,479	—	+0,426	+0,064	[953]
	$\langle \text{Co} \rangle$	$\Delta \bar{S}_{\text{Co}}^E$	1473	(9,1)	+4,14	—	—	+0,524	+0,065	[953]
$\langle \text{Cr}-\text{Fe} \rangle_\alpha$	$\langle \text{Cr} \rangle \langle \text{Fe} \rangle$	$\Delta S^E$	1550	0	+0,266	+0,595	+0,688	+0,554	+0,222	[953]
	$\langle \text{Fe} \rangle$	$\Delta \bar{S}_{\text{Fe}}^E$	1550	—	+2,115	+1,375	+0,067	+0,207	+0,024	[951]
$\{ \text{Cr}-\text{Fe} \}$	$\{ \text{Cr} \} \{ \text{Fe} \}$	$\Delta S^E$	1750—2150	0	+0,266	+0,595	+0,688	+0,554	+0,222	[951]
	$\{ \text{Fe} \}$	$\Delta \bar{S}_{\text{Fe}}^E$	1750—2150	—	+2,115	+1,375	+0,607	+0,207	+0,024	[951]
$\langle \text{Cr}-\text{Mo} \rangle$	$\langle \text{Cr} \rangle \langle \text{Mo} \rangle$	$\Delta S_E^E$	1200	0	+0,205	+0,42	+0,46	+0,33	+0,087	[952]
$\langle \text{Cr}-\text{Ni} \rangle$	$\langle \text{Cr} \rangle \langle \text{Ni} \rangle$	$\Delta S$	—	0	+0,662	+1,163	+0,967	+0,429	+0,087	[968]
	$\langle \text{Ni} \rangle$	$\Delta \bar{S}_{\text{Ni}}^E$	—	—	+5,211	+1,529	-0,504	-0,291	+0,014	[968]
$\langle \text{Cr}-\text{V} \rangle$	$\langle \text{Cr} \rangle \langle \text{V} \rangle$	$\Delta S^E$	1550	0	-0,027	+0,030	+0,242	+0,213	+0,004	[99]
	$\langle \text{V} \rangle$	$\Delta \bar{S}_{\text{V}}^E$	1550	-0,429	-0,123	+0,526	+0,864	-0,460	-0,010	[99]



Приложение 14. Парциальные и интегральные избыточные энергии Гиббса, кал/моль, и энтропии, кал/(К·моль), сплавов меди

Система	Компонент	Термохимическая функция	Т, К	Значения термохимической функции при атомной доле N <sub>2</sub> второго элемента системы						Литература
				0	0,1	0,3	0,5	0,7	0,9	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
{Cu—Ag}	{Cu} {Ag}	$\Delta H$	1423	0	+352	+829	+1014	+921	+455	[99]
	{Ag}	$\Delta \bar{H}_{Ag}$	1423	+3 900	+2 762	+1 965	+1126	+549	+88	[99]
{Cu—Al}	{Cu} {Al}	$\Delta H$	1373	0	-800	-1 980	-2163	-1455	-459	[99]
	{Al}	$\Delta \bar{H}_{Al}$	1373	-8 625	-7 415	-5 012	-1055	-60	+29	[99]
$\langle Cu—Au \rangle$	$\langle Cu \rangle \langle Au \rangle$	$\Delta H$	800	0	-440	-1 189	-1221	-854	-290	[99]
	$\langle Au \rangle$	$\Delta \bar{H}_{Au}$	800	-3 920	-4 660	-2 487	-677	-101	+7	[99]
{Cu—Au}	{Cu} {Au}	$\Delta H$	1550	0	-408	-915	-1044	-839	-343	[99]
	{Au}	$\Delta \bar{H}_{Au}$	1550	-4 625	-3 600	-2 002	-931	-303	-30	[99]
{Cu—Bi}	{Cu} {Bi}	$\Delta H$	1200	0	—	+1 224	+1280	+1052	+468	[99]
	{Bi}	$\Delta \bar{H}_{Bi}$	1200	—	—	+2 128	+1055	+451	+77	[99]
$\langle Cu—Fe \rangle$	$\langle Cu \rangle \langle Fe \rangle$	$\Delta H$	1323	0	+934	+2 300	+2880	+2537	+1138	[950]
{Cu—Fe}	{Cu} {Fe}	$\Delta H$	1823	0	+804	+1 790	+2132	+1917	+950	[99]
	{Fe}	$\Delta \bar{H}_{Fe}$	1823	+9 300	+6 978	+4 028	+2282	+1152	+178	[99]
{Cu—Ge}	{Cu} {Ge}	$\Delta H$	1423	0	-510	-1 070	-1120	-830	-300	[961]
{Cu—In}	{Cu} {In}	$\Delta H$	1073	0	—	-749	-240	+23	+66	[99]
	{In}	$\Delta \bar{H}_{In}$	1073	—	N <sub>2</sub> = 0,2 -1 427	+465	+829	+233	+40	[99]
{Cu—Mg}	{Cu} {Mg}	$\Delta H$	1100	0	—	-2 285	-2465	-1933	-908	[99]
	{Mg}	$\Delta \bar{H}_{Mg}$	1100	—	N <sub>2</sub> = 0,2 -6 419	-4 520	-1873	-772	-208	[99]
$\langle Cu—Mn \rangle_{\gamma}$	$\langle Cu \rangle \langle Mn \rangle_{\gamma}$	$\Delta H$	1100	0	+240	+608	+764	+1009	+720	[99]
	$\langle Mn \rangle_{\gamma}$	$\Delta \bar{G}_{Mn}^E$	1100	-880	-81	+730	+872	+621	—	[99]
{Cu—Mn}	{Cu} {Mn}	$\Delta G^E$	1500	0	-113	+97	+476	+722	+513	[99]
	{Mn}	$\Delta \bar{G}_{Mn}^E$	1500	-2 000	-356	+1 416	+1335	+872	+205	[99]

335

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
<Cu—Ni>	<Cu> <Ni>	$\Delta H$	773	0	+130	+340	+445	+465	+285	[949]
	<Ni>	$\Delta \bar{H}_{Ni}$	773	+1 480	+1 285	+880	+600	+405	+90	[949]
{Cu—Ni}	{Cu} {Ni}	$\Delta G^E$	—	0	+270	+680	+835	1735	+315	[949]
	{Ni}	$\Delta \bar{G}_{Ni}^E$	—	+2 970	+2 450	+1 570	+835	+315	+35	[949]
{Cu—Pb}	{Cu} {Pb}	$\Delta H$	1473	0	+707	+1 422	+1607	+1338	+584	[99]
	{Pb}	$\Delta \bar{H}_{Pb}$	1473	+8 620	+5 790	+2 817	+1545	+572	+73	[99]
<Cu—Pd>	<Cu> <Pd>	$\Delta H$	1350	0	-1 005	-2 440	-2557	-2108	-904	[99]
	<Pd>	$\Delta \bar{H}_{Pd}$	1350	-10 900	-9 247	-5 385	-2057	-891	-100	[99]
<Cu—Pt>	<Cu> <Pt>	$\Delta H$	1350	0	-1 228	-2 482	-2650	-1979	-689	[99]
	<Pt>	$\Delta \bar{H}_{Pt}$	1350	-14 760	-10 178	-4 682	-2169	-237	-5	[99]
{Cu—Sb}	{Cu} {Sb}	$\Delta H$	1190	—	—	-1 344	-697	-151	+82	[99]
	{Sb}	$\Delta \bar{H}_{Sb}$	1190	—	(-7 000)	-66	+1093	+465	+81	[99]
{Cu—Si}	{Cu} {Si}	$\Delta G^E$	1760	0	-1 380	-2 820	-2810	-1880	-640	[954]
	{Si}	$\Delta \bar{G}_{Si}^E$	1760	-14 470	-12 260	-4 880	-1420	-120	-10	[954]
{Cu—Sn}	{Cu} {Sn}	$\Delta H$	1400	0	-666	-934	-475	-97	+52	[99]
	{Sn}	$\Delta \bar{H}_{Sn}$	1400	-8 000	-5 233	+252	+681	+311	+49	[99]
{Cu—Tl}	{Cu} {Tl}	$\Delta H$	1573	0	+647	+1 661	+2050	+1582	+543	[99]
	{Tl}	$\Delta \bar{H}_{Tl}$	1573	+6 730	+6 164	+4 287	+2031	+259	-11	[99]
<Cu—Zn>	<Cu> <Zn>	$\Delta H$	773	0	-627	-1 754	—	—	—	[99]
	<Zn>	$\Delta \bar{H}_{Zn}$	773	-5 500	-6 854	-4 150	—	—	—	[99]
{Cu—Zn}	{Zn}	$\Delta \bar{G}_{Zn}^E$	—	—	—	—	-868	-151	+1	[99]
{Cu—O}	$1/2$ (O <sub>2</sub> )	$\Delta \bar{H}_O$	1673	-20 700	-22 800	-35 100	—	—	—	[955]
{Cu—Ag}	{Cu} {Ag}	$\Delta S^E$	1423	0	+0,030	+0,081	+0,121	+0,154	+0,105	[99]
	{Ag}	$\Delta \bar{S}_{Ag}^E$	1423	+0,323	+0,293	+0,224	+0,219	+0,174	+0,035	[99]
{Cu—Al}	{Cu} {Al}	$\Delta S^E$	1373	0	+0,491	+0,918	+0,812	+0,615	+0,275	[99]

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
	{Al}	$\Delta \bar{S}_{Al}^E$	1373	+5,838	+4,086	+1,028	+0,484	+0,234	+0,044	[99]
<Cu—Au>	<Cu> <Au>	$\Delta S^E$	800	0	+0,059	+0,031	+0,070	+0,081	+0,047	[99]
	<Au>	$\Delta \bar{S}_{Au}^E$	800	+1,27	+0,114	+0,049	+0,175	+0,076	+0,012	[99]
{Cu—Au}	{Cu} {Au}	$\Delta S^E$	1550	0	+0,071	+0,189	+0,254	+0,238	+0,113	[99]
	{Au}	$\Delta \bar{S}_{Au}^E$	1550	+0,726	+0,682	+0,526	+0,327	+0,138	+0,018	[99]
{Cu—Bi}	{Cu} {Bi}	$\Delta S^E$	1200	0	—	+0,448	+0,435	+0,370	+0,179	[99]
	{Bi}	$\Delta \bar{S}_{Bi}^E$	1200	—	—	+0,624	+0,355	+0,188	+0,043	[99]
337 <Cu—Fe>	<Cu> <Fe>	$\Delta S^E$	1323	0	+0,27	+0,63	+0,75	+0,63	+0,27	[950]
	{Cu} {Fe}	$\Delta S^E$	1823	0	+0,038	+0,110	+0,162	+0,185	+0,131	[99]
	{Fe}	$\Delta \bar{S}_{Fe}^E$	1823	+0,411	+0,359	+0,355	+0,241	+0,207	+0,043	[99]
{Cu—Ge}	{Cu} {Ge}	$\Delta S^E$	1423	0	-0,12	-0,12	+0,02	+0,13	+0,13	[961]
{Cu—In}	{Cu} {In}	$\Delta S^E$	1073	0	—	-0,057	+0,160	+0,132	+0,085	[99]
	{In}	$\Delta \bar{S}_{In}^E$	1073	—	$N_2 = 0,21$ $-0,095$	+0,550	+0,401	-0,006	+0,003	[99]
{Cu—Mg}	{Cu} {Mg}	$\Delta S^E$	1100	0	—	-0,687	-0,772	-0,698	-0,449	[99]
	{Mg}	$\Delta \bar{S}_{Mg}^E$	1100	—	$N_2 = 0,21$ $-1,792$	-1,372	-0,725	-0,522	-0,185	[99]
<Cu—Mn> <sub>v</sub>	<Cu> <Mn> <sub>v</sub>	$\Delta S^E$	1100	0	+0,259	+0,493	+0,432	+0,485	—	[99]
<Cu—Ni>	<Cu> <Ni>	$\Delta S^E$	—	0	-0,085	-0,190	-0,231	-0,153	-0,010	[949]

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
{Cu—Pb}	⟨Ni⟩	$\Delta \bar{S}_{Ni}^E$	—	—0,77	—0,70	—0,47	—0,185	+0,04	+0,043	[949]
	{Cu} {Pb}	$\Delta S^E$	1473	0	+0,173	+0,234	+0,252	+0,225	+0,110	[99]
{Cu—Pd}	{Pb}	$\Delta \bar{S}_{Pb}^E$	1473	+2,55	+1,096	+0,277	+0,282	+0,124	+0,021	[99]
	⟨Cu⟩ ⟨Pd⟩	$\Delta S^E$	1350	0	—0,150	—0,639	—0,846	—0,987	—0,533	[99]
{Cu—Pt}	⟨Pd⟩	$\Delta \bar{S}_{Pd}^E$	1350	—1,023	—1,887	—2,141	—1,419	—0,830	—0,111	[99]
	⟨Cu⟩ ⟨Pt⟩	$\Delta S^E$	1350	0	—0,096	—0,179	—0,209	—0,125	+0,039	[99]
{Cu—Sb}	⟨Pt⟩	$\Delta \bar{S}_{Pt}^E$	1350	—1,254	—0,718	—0,350	—0,328	+0,265	+0,048	[99]
	{Cu} {Sb}	$\Delta S^E$	1190	—	—	+0,278	+0,579	+0,570	+0,282	[99]
{Cu—Sn}	{Sb}	$\Delta \bar{S}_{Sb}^E$	1190	—	(0,35)	+1,587	+0,975	+0,348	+0,052	[99]
	{Cu} {Sn}	$\Delta S^E$	1400	0	+0,251	+0,400	+0,545	+0,491	+0,245	[99]
{Cu—Tl}	{Sn}	$\Delta \bar{S}_{Sn}^E$	1400	+4,006	+1,477	+1,018	+0,622	+0,277	+0,052	[99]
	{Cu} {Tl}	$\Delta S^E$	1573	0	+0,062	+0,288	+0,463	+0,375	+0,109	[99]
{Cu—Zn}	{Tl}	$\Delta \bar{S}_{Tl}^E$	1573	+0,305	+0,850	+1,121	+0,657	+0,010	—0,016	[99]
	⟨Cu⟩ ⟨Zn⟩	$\Delta S^E$	773	0	—0,020	—0,353	—	—	—	[99]
	⟨Zn⟩	$\Delta \bar{S}_{Zn}^E$	773	+1,30	—1,415	—0,944	—	—	—	[99]

Приложение 15. Парциальные и интегральные избыточные энергии Гиббса, кал/моль, и энтропии, кал/(К·моль), сплавов железа

Система	Компонент	Термохимическая функция	T, К	Значения термохимической функции при атомной доле N <sub>2</sub> второго элемента системы						Литература
				0	0,1	0,3	0,5	0,7	0,9	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
{Fe—Al}	{Fe} {Al}	$\Delta H$	1873	0	-1 460	-4 529	—	—	—	[99]
	{Al}	$\Delta \bar{H}_{Al}$	1873	-15 350	-13 870	-10 545	—	—	—	[99]
⟨Fe—Au⟩	⟨Fe⟩ <sub>α</sub> ⟨Au⟩	$\Delta H$	1123	0	—	—	+1 450	+1150	+530	[981]
	⟨Au⟩	$\Delta \bar{H}_{Au}$	1123	—	—	—	+822	+437	+96	[981]
{Fe—Au}	{Fe} {Au}	$\Delta H$	1383	0	—	—	+1 030	+860	+390	[956]
⟨Fe—Co⟩	⟨Fe⟩ <sub>γ</sub> ⟨Co⟩ <sub>γ</sub>	$\Delta H$	1473	0	-85	-233	-314	-270	-105	[974]
	(Г. ц. к.) ⟨Co⟩ <sub>γ</sub>	$\Delta \bar{H}_{Co}$	1473	-923	-845	-667	-370	-90	-6	[974]
{Fe—Co}	{Fe} {Co}	$\Delta H$	1873	0	-182	-456	-580	-508	-219	[974]
	{Co}	$\Delta \bar{H}_{Co}$	1873	—	-1 698	-1 180	-661	-237	-23	[974]
⟨Fe—Cr⟩ <sub>α</sub>	⟨Fe⟩ ⟨Cr⟩	$\Delta H$	1550	0	+540	+1 260	+1 500	+1260	+540	[951]
	⟨Cr⟩	$\Delta \bar{H}_{Cr}$	1550	+6 000	+4 860	+2 940	+1 500	+540	+60	[951]
{Fe—Cr}	{Fe} {Cr}	$\Delta H$	—	0	+460	+1 045	+1 245	+1050	+455	[951]
	{Cr}	$\Delta \bar{H}_{Cr}$	—	+5 165	+4 060	+2 410	+1 250	+460	+50	[951]
⟨Fe—Cu⟩	⟨Fe⟩ <sub>γ</sub> ⟨Cu⟩	$\Delta H$	1323	0	+1 138	+2 537	+2 880	+2300	+934	[950]
{Fe—Cu}	{Fe} {Cu}	$\Delta H$	1823	0	+950	+1 917	+2 132	+1789	+804	[99]
	{Cu}	$\Delta \bar{H}_{Cu}$	1823	11 370	+7 897	+3 702	+1 982	+830	+118	[99]
{Fe—Ge}	⟨Fe⟩ {Ge}	$\Delta H$	1287	0	—	—	+2 140	+1160	+440	[966]
⟨Fe—Ir⟩ <sub>γ</sub>	⟨Fe⟩ <sub>γ</sub> ⟨Ir⟩	$\Delta \bar{G}_{Ir}^E$	1473	0	-1 266	-3 032	-3 347	-2565	-1010	[99]
	⟨Ir⟩	$\Delta \bar{G}_{Ir}^E$	1473	-13 460	-11 760	-6 723	-2 577	-756	-71	[99]

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
$\langle \text{Fe—Mn} \rangle_{\gamma}$	$\langle \text{Fe} \rangle_{\gamma} \langle \text{Mn} \rangle_{\gamma}$	$\Delta H$	1450	0	-314	-1 482	-1 653	-1456	-796	[99]
	$\langle \text{Mn} \rangle_{\gamma}$	$\Delta \bar{H}_{\text{Mn}}$	1450	-3 346	-2 952	-2 291	-1 578	-769	-112	[99]
{Fe—Mn}	{Fe} {Mn}	$\Delta G^E$	1863	0	+95	+221	+263	+221	+95	[99]
	{Mn}	$\Delta \bar{G}_{\text{Mn}}^E$	1863	+1 050	+851	+515	+263	+95	+11	[99]
$\langle \text{Fe—Ni} \rangle$	$\langle \text{Fe} \rangle_{\gamma} \langle \text{Ni} \rangle$	$\Delta H$	1200	0	-230	-465	-885	-1000	-496	[972]
	$\langle \text{Ni} \rangle$	$\Delta \bar{H}_{\text{Ni}}$	1200	—	-1 030	-2 110	-1 430	-940	-80	[972]
{Fe—Ni}	{Fe} {Ni}	$\Delta H$	1873	0	-245	-700	-1 100	-1160	-580	[972]
	{Ni}	$\Delta \bar{H}_{\text{Ni}}$	1873	-2 400	-2 333	-2 324	-1 724	-916	-49	[972]
$\langle \text{Fe—Pd} \rangle$	$\langle \text{Fe} \rangle_{\gamma} \langle \text{Pd} \rangle$	$\Delta H$	1273	0	+407	-678	-2 257	-2873	-1510	[99]
	$\langle \text{Pd} \rangle$	$\Delta \bar{H}_{\text{Pd}}$	1273	+8 630	+217	-6 233	-5 640	-2418	-284	[99]
{Fe—Pd}	{Fe} {Pd}	$\Delta H$	1873	0	+246	+464	+530	+478	+219	[99]
	{Pd}	$\Delta \bar{H}_{\text{Pd}}$	1873	+5 250	+1 590	+932	+550	+274	+28	[99]
$\langle \text{Fe—Pt} \rangle$	$\langle \text{Fe} \rangle_{\gamma} \langle \text{Pt} \rangle$	$\Delta G^E$	1123	0	-1 368 $\gamma$	-3 342 $\gamma$	-4 344 $\gamma_2$	-3276 $\gamma_3$	-1591 $\gamma$	[99]
	$\langle \text{Pt} \rangle$	$\Delta \bar{G}_{\text{Pt}}^E$	1123	-18 120	-11 744	-8 970	-4 520 $\gamma_2$	-855 $\gamma_3$	0	[99]
{Fe—Pt}	{Fe} {Pt}	$\Delta G^E$	1880	0	-1 780	-5 140	-6 972	—	—	[99]
	{Pt}	$\Delta \bar{G}_{\text{Pt}}^E$	1880	-16 000	-18 643	-14 943	-8 283	—	—	[99]
{Fe—S}	(S <sub>2</sub> )	$\Delta \bar{H}_{\text{S}_2}$	—	-60 500	-60 100	-59 200	-57 400	—	—	[307]
{Fe—Si}	{Fe} {Si}	$\Delta H$	1873	0	-3 050	-7 980	-9 050	-6700	-2450	[959]
	{Si}	$\Delta \bar{H}_{\text{Si}}$	1873	-31 400	-29 900	-19 400	-6 650	-1340	-90	[959]
{Fe—Sn}	{Fe} {Sn}	$\Delta G^E$	1820	0	+367	+1 013	—	—	—	[99]
	{Sn}	$\Delta \bar{G}_{\text{Sn}}^E$	1820	+3 724	+3 606	+2 965	—	—	—	[99]

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
⟨Fe—V⟩	⟨Fe⟩ <sub>α</sub> ⟨V⟩	$\Delta H$	1600	0	-311	-858	-1 253	-1323	-529	[973]
	⟨V⟩	$\Delta \bar{H}_V$	1600	-3 090	-2 990	-2 532	-2 040	-526	-66	[973]
{Fe—V}	{Fe} {V}	$\Delta G^E$	2193	0	-225	-660	-1 071	-1240	-654	[972]
	{V}	$\Delta \bar{G}_V^E$	2193	-2 550	-2 395	-2 070	-1 850	-1080	-120	[972]
{Fe—Al}	{Fe} {Al}	$\Delta S^E$	1873	0	-0,27	-0,84	—	—	—	[99]
	{Al}	$\Delta \bar{S}_{Al}^E$	1873	-2,523	-2,81	-2,706	—	—	—	[99]
{Fe—Au}	{Fe} {Au}	$\Delta S^E$	1383	—	—	—	—	+0,60	+0,38	[956]
††† ⟨Fe—Co⟩			—	—	—	—	—	—	—	—
{Fe—Co}			—	—	—	—	—	—	—	—
⟨Fe—Cr⟩ <sub>α</sub>	⟨Fe⟩ ⟨Cr⟩	$\Delta S^E$	1550	0	+0,222	+0,554	+0,688	+0,595	+0,266	[951]
	⟨Cr⟩	$\Delta \bar{S}_{Cr}^E$	1550	+2,45	+2,01	+1,36	+0,77	+0,26	+0,05	[951]
{Fe—Cr}	{Fe} {Cr}	$\Delta S^E$	1750— 2150	0	+0,222	+0,554	+0,688	+0,595	+0,266	[951]
	{Cr}	$\Delta \bar{S}_{Cr}^E$	1750— 2150	+2,45	+2,01	+1,36	+0,77	+0,26	+0,05	[951]
⟨Fe—Cu⟩	⟨Fe⟩ <sub>γ</sub> ⟨Cu⟩	$\Delta S^E$	1323	0	+0,27	+0,63	+0,75	+0,63	+0,27	[950]
	⟨Cu⟩	$\Delta \bar{S}_{Cu}^E$	1323	+3,0	+2,43	+1,47	+0,75	+0,27	+0,03	[950]
{Fe—Cu}	{Fe} {Cu}	$\Delta S^E$	1823	0	+0,038	+0,110	+0,162	+0,185	+0,131	[99]

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
	{Cu}	$\Delta \bar{S}_{Cu}^E$	1823	+1,76	+0,917	+0,133	+0,084	+0,005	+0,002	[99]
<Fe—Mn> <sub>γ</sub>	<Fe> <sub>γ</sub> <Mn> <sub>γ</sub>	$\Delta S^E$	1450	0	-0,296	-0,757	-1,017	-0,983	-0,491	[99]
	<Mn> <sub>γ</sub>	$\Delta \bar{S}_{Mn}^E$	1450	-3,17	-2,76	-2,053	-1,35	-0,64	-0,093	[99]
<Fe—Ni> <sub>γ</sub>	<Fe> <sub>γ</sub> <Ni>	$\Delta S^E$	1200	0	-0,059	-0,069	-0,194	-0,248	-0,134	[972]
	<Ni>	$\Delta \bar{S}_{Ni}^E$	1200	—	+0,292	-0,427	-0,269	-0,313	-0,061	[972]
{Fe—Ni}	{Fe} {Ni}	$\Delta S^E$	1873	0	-0,051	-0,154	-0,264	-0,296	-0,178	[972]
	{Ni}	$\Delta \bar{S}_{Ni}^E$	1873	-0,509	-0,509	-0,561	-0,420	-0,277	-0,042	[972]
<Fe—Pd> <sub>γ</sub>	<Fe> <sub>γ</sub> <Pd>	$\Delta S^E$	1273	0	+0,613	+0,817	+0,689	+0,461	+0,164	[99]
	<Pd>	$\Delta \bar{S}_{Pd}^E$	1273	+8,553	+4,045	+0,667	+0,21	+0,07	+0,001	[99]
{Fe—Pd}	{Fe} {Pd}	$\Delta S^E$	1873	0	-0,029	-0,112	-0,135	-0,098	-0,034	[99]
	{Pd}	$\Delta \bar{S}_{Pd}^E$	1873	+0,753	-0,513	-0,304	-0,109	-0,013	-0,001	[99]
{Fe—S}	(S <sub>2</sub> )	$\Delta \bar{S}_{S_2}^E$	—	-12,75	-11,70	-10,29	-16,78	—	—	[307]
{Fe—Si}	{Fe} {Si}	$\Delta S^E$	1873	0	-0,50	-1,65	-2,06	-1,71	-0,666	[959]
	{Si}	$\Delta \bar{S}_{Si}^E$	1873	-4,186	-5,67	-4,71	-2,145	-0,61	-0,04	[959]
<Fe—V>	<Fe> <sub>α</sub> <V>	$\Delta S^E$	1600	0	-0,127	-0,331	-0,386	-0,263	-0,032	[972]
	<V>	$\Delta \bar{S}_V^E$	1600	+3,4	+2,065	+0,553	-0,342	-0,125	-0,042	[972]



Приложение 16. Парциальные и интегральные избыточные энергии Гиббса, кал/моль, и энтропии, кал/(К·моль), сплавов магния

Система	Компонент	Термо-химическая функция	T, К	Значения термодинамической функции при атомной доле N <sub>2</sub> второго элемента системы						Литература
				0	0,1	0,3	0,5	0,7	0,9	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
{Mg—Al}	{Mg} {Al}	$\Delta H$	1073	0	-230	-614	-806	-720	-312	[99]
	{Al}	$\Delta \bar{H}_{Al}$	1073	-2 358	-2 227	-1 681	-972	-350	-32	[99]
{Mg—Bi}	{Mg} {Bi}	$\Delta H$	1100	0	-1 850	-4 500	-4 530	-3000	-750	[962]
	{Bi}	$\Delta \bar{H}_{Bi}$	1100	—	-16 700	-8 370	-2 610	+690	+100	[962]
{Mg—Ca}	{Mg} {Ca}	$\Delta H$	1110	0	(-1180)	-1 900	-1 710	-1120	-400	[963]
	{Ca}	$\Delta \bar{H}_{Ca}$	1110	—	—	-2 360	-610	-100	-15	[963]
343 <Mg—Cd>	<Mg> <Cd>	$\Delta H$	543	0	-397	-1 066	-1 322	-1008	-340	[99]
	<Cd>	$\Delta \bar{H}_{Cd}$	543	-4 030	-3 870	-2 875	-1 230	-182	+17	[99]
{Mg—Cd}	{Mg} {Cd}	$\Delta H$	923	0	-484	-1 102	-1 341	-1123	-460	[99]
	{Cd}	$\Delta \bar{H}_{Cd}$	923	-5 572	-4 227	-2 605	-1 401	-441	-36	[99]
{Mg—Cu}	{Mg} {Cu}	$\Delta H$	1100	0	-908	-1 933	-3 131	-2865	—	[99]
	{Cu}	$\Delta \bar{H}_{Cu}$	1100	-11 760	-7 206	-4 642	-3 056	-1327	—	[99]
{Mg—In}	{Mg} {In}	$\Delta H$	923	0	-671	-1 620	-1 642	-1132	-432	[99]
	{In}	$\Delta \bar{H}_{In}$	923	-7 090	-6 306	-3 435	-755	-220	-28	[99]
{Mg—Li}	{Mg} {Li}	$\Delta H$	1000	0	-363	-1 102	-1 283	-857	-261	[99]
	{Li}	$\Delta \bar{H}_{Li}$	1000	-3 020	-3 990	-3 002	-786	-11	+26	[99]
{Mg—Ni}	{Ni}	$\Delta \bar{G}_{Ni}^E$	1000	-10 023	-5 058	—	—	—	—	[99]

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
{Mg—Pb}	{Mg} {Pb}	$\Delta H$	973	0	-945	-2 290	-2 244	-1470	-495	[99]
	{Pb}	$\Delta \bar{H}_{Pb}$	973	-9 500	-9 133	-4 555	-931	-69	0	[99]
{Mg—Sb}	{Mg} {Sb}	$\Delta H$	1100	0	-5 250	-12 600	-11 000	-5100	-1650	[962]
		$\Delta \bar{H}_{Sb}$	1100	—	-43 900	-25 700	+12 200	+600	-20	[962]
{Mg—Sn}	{Mg} {Sn}	$\Delta G^E$	1073	0	-1 607	-3 290	-3 385	-2410	-852	[99]
	{Sn}	$\Delta \bar{G}_{Sn}^E$	1073	-18 955	-13 568	-6 095	-2 070	-393	-7	[99]
{Mg—Tl}	{Mg} {Tl}	$\Delta H$	923	0	-662	-2 660	-3 007	-2412	-1080	[99]
	{Tl}	$\Delta \bar{H}_{Tl}$	923	-6 350	-6 350	-3 092	-700	0	+28	[99]
{Mg—Zn}	{Mg} {Zn}	$\Delta H$	923	0	-500	-1 160	-1 525	-1400	-690	[963]
	{Zn}	$\Delta \bar{H}_{Zn}$	923	-5 200	-4 400	-2 820	-1 920	-810	-155	[963]
{Mg—Al}	{Mg} {Al}	$\Delta S^E$	1073	0	-0,086	-0,195	-0,198	-0,106	+0,001	[99]
	{Al}	$\Delta \bar{S}_{Al}^E$	1073	-0,923	-0,786	-0,396	-0,073	+0,076	+0,029	[99]
{Mg—Bi}	{Mg} {Bi}	$\Delta S^E$	1100	0	-1,005	-2,265	-2,025	-1,185	-0,455	[962]
	{Bi}	$\Delta \bar{S}_{Bi}^E$	1100	—	-9,525	-2,74	-2,075	+0,23	-0,115	[962]
{Mg—Ca}	{Mg} {Ca}	$\Delta S^E$	1110	0	(-0,31)	-0,64	-0,575	-0,375	-0,13	[963]
	{Ca}	$\Delta \bar{S}_{Ca}^E$	1110	—	—	-0,88	-0,18	-0,03	0	[963]
{Mg—Cd}	{Mg} {Cd}	$\Delta S^E$	543	0	-0,08	-0,254	-0,31	-0,145	+0,122	[99]

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
	{Cd}	$\Delta\bar{S}_{Cd}^E$	543	-0,758	-0,834	-0,796	-0,142	+0,183	+0,051	[99]
{Mg—Cd}	{Mg} {Cd}	$\Delta S^E$	923	0	-0,137	-0,225	-0,250	-0,210	-0,090	[99]
	{Cd}	$\Delta\bar{S}_{Cd}^E$	923	-1,925	-0,956	-0,361	-0,250	-0,090	-0,010	[99]
{Mg—Cu}	{Mg} {Cu}	$\Delta S^E$	1100	0	-0,45	-0,698	-0,772	-0,687	—	[99]
	{Cu}	$\Delta\bar{S}_{Cu}^E$	1100	-6,904	-2,829	-1,109	-0,819	-0,394	—	[99]
{Mg—In}	{Mg} {In}	$\Delta S^E$	923	0	+0,053	-0,169	-0,098	+0,084	+0,097	[99]
	{In}	$\Delta\bar{S}_{In}^E$	923	+1,643	-0,315	-0,737	+0,447	+0,226	+0,065	[99]
345 {Mg—Li}	{Mg} {Li}	$\Delta S^E$	1000	0	-0,12	-0,338	-0,183	-0,198	-0,238	[99]
	{Li}	$\Delta\bar{S}_{Li}^E$	1000	-0,827	-1,388	-0,559	+0,740	+0,621	+0,104	[99]
{Mg—Pb}	{Mg} {Pb}	$\Delta S^E$	973	0	+0,136	-0,149	-0,138	-0,055	-0,047	[99]
	{Pb}	$\Delta\bar{S}_{Pb}^E$	973	+3,446	-0,150	-0,876	+0,065	-0,015	-0,028	[99]
{Mg—Sb}	{Mg} {Sb}	$\Delta S^E$	1100	0	-2,61	-5,36	-2,94	-0,40	+0,05	[962]
	{Sb}	$\Delta\bar{S}_{Sb}^E$	1100	—	-17,40	-0,70	+6,19	+0,97	+1,01	[962]
{Mg—Tl}	{Mg} {Tl}	$\Delta S^E$	923	0	-0,029	-0,052	+0,174	+0,282	+0,183	[99]
	{Tl}	$\Delta\bar{S}_{Tl}^E$	923	+0,433	-0,45	+0,53	+0,63	+0,325	+0,052	[99]
{Mg—Zn}	{Mg} {Zn}	$\Delta S^E$	923	0	-0,252	-0,515	-0,665	—	-0,285	[963]
	{Zn}	$\Delta\bar{S}_{Zn}^E$	923	-2,04	-1,85	-1,29	-0,86	-0,32	-0,05	[963]

Приложение 17. Парциальные и интегральные избыточные энергии Гиббса, кал/моль, и энтропии, кал/(К·моль), сплавов натрия

Система	Компонент	Термохимическая функция	T, К	Значения термохимической функции при атомной доле N <sub>2</sub> второго элемента системы						Литература
				0	0,1	0,3	0,5	0,7	0,9	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
{Na—Bi}	{Na} {Bi}	$\Delta H$	1173	0	-3 980	-9 880	-7 260	-4360	-1075	[971]
	{Bi}	$\Delta \bar{H}_{Bi}$	1173	—	-43 600	-2 030	-1 910	+750	+250	[971]
{Na—Cd}	{Na} {Cd}	$\Delta H$	673	0	-34	-291	-750	-1101	-739	[99]
	{Cd}	$\Delta \bar{H}_{Cd}$	673	-55	-644	-1 597	-1 890	-1296	-160	[99]
{Na—Cs}	{Na} {Cs}	$\Delta H$	384	0	+145	+238	+219	+148	+52	[971]
	{Cs}	$\Delta \bar{H}_{Cs}$	384	+1 170	+855	+378	+88	+16	+3	[971]
346 {Na—Ga}	{Na} {Ga}	$\Delta G^E$	823	0	+262	+300	+72	-210	-208	[971]
	{Ga}	$\Delta \bar{G}_{Ga}^E$	823	—	+1 150	-227	-698	-480	-82	[971]
{Na—Hg}	{Na} {Hg}	$\Delta H$	648	0	-1 250	-3 870	-6 080	-6070	-2010	[99]
	{Hg}	$\Delta \bar{H}_{Hg}$	648	-11 800	-12 880	-12 900	-10 130	-1900	0	[99]
{Na—In}	{Na} {In}	$\Delta H$	713	0	-448	-1 373	-2 025	-1766	-672	[99]
	{In}	$\Delta \bar{H}_{In}$	713	-4 200	-4 665	-4 350	-3 000	-461	-32	[99]
{Na—K}	{Na} {K}	$\Delta H$	384	0	+76	+162	+177	+134	+51	[971]
	{K}	$\Delta \bar{H}_K$	384	+870	+650	+330	+135	+36	+2	[971]
{Na—Pb}	{Na} {Pb}	$\Delta H$	700	0	-1 614	-3 916	-3 883	-2688	-931	[99]
	{Pb}	$\Delta \bar{H}_{Pb}$	700	-15 500	-16 500	-6 636	-2 065	-325	0	[99]
{Na—Rb}	{Na} {Rb}	$\Delta H$	384	0	+143	+284	+294	+217	+80	[971]
	{Rb}	$\Delta \bar{H}_{Rb}$	384	+1 560	+1 115	+503	+198	+49	+3	[971]
{Na—Sn}	{Na} {Sn}	$\Delta H$	773	0	-1 600	-4 180	-4 630	-2890	-845	[971]

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
{Na—Tl}	{Na} {Tl}	$\Delta H$	673	0	-783	-2 106	-2 735	-2188	-804	[99]
	{Tl}	$\Delta H_{Tl}$	673	-8 000	-7 606	-5 826	-2 847	-598	-8	[99]
{Na—Bi}	{Na} {Bi}	$\Delta S^E$	1173	0	-1,165	-3,195	-1,445	-0,315	+0,435	[971]
	{Bi}	$\Delta \bar{S}_{Bi}^E$	1173	0	-15,70	+4,77	+0,80	+1,65	+0,37	[971]
{Na—Cd}	{Na} {Cd}	$\Delta S^E$	673	0	-0,16	-0,50	-0,902	-1,108	-0,692	[99]
	{Cd}	$\Delta \bar{S}_{Cd}^E$	673	-1,73	-1,594	-1,808	-1,724	-1,09	-0,12	[99]
{Na—Cs}	{Na} {Cs}	$\Delta S^E, \Delta \bar{S}^E$	384	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	[971]
{Na—Hg}	{Na} {Hg}	$\Delta S^E$	648	0	-0,66	-2,51	-4,46	-4,74	-1,01	[99]
	{Hg}	$\Delta \bar{S}_{Hg}^E$	648	-5,22	-7,64	-9,59	-8,89	-0,29	+0,27	[99]
{Na—In}	{Na} {In}	$\Delta S^E$	713	0	-0,50	-1,19	-1,56	-1,272	-0,435	[99]
	{In}	$\Delta \bar{S}_{In}^E$	713	-5,60	-4,492	-2,973	-2,203	-0,079	0,00	[99]
{Na—K}	{Na} {K}	$\Delta S^E$	384	0	0,00	0,00	-0,05	-0,11	-0,11	[971]
	{K}	$\Delta \bar{S}_K^E$	384	0,0	0,00	-0,13	-0,19	-0,16	-0,095	[971]
{Na—Pb}	{Na} {Pb}	$\Delta S^E$	700	0	-0,703	-1,774	-1,409	-0,753	-0,199	[99]
	{Pb}	$\Delta \bar{S}_{Pb}^E$	700	-5,814	-8,14	-1,667	+0,10	+0,231	+0,027	[99]
{Na—Rb}	{Na} {Rb}	$\Delta S^E, \Delta \bar{S}^E$	384	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	[971]
{Na—Sn}	{Na} {Sn}	$\Delta S^E$	773	0	-0,785	-2,055	-2,22	-1,225	-0,505	[971]
{Na—Tl}	{Na} {Tl}	$\Delta S^E$	673	0	-0,388	-0,917	-1,064	-0,642	-0,12	[99]
	{Tl}	$\Delta \bar{S}_{Tl}^E$	673	-4,306	-3,492	-2,206	-0,571	+0,205	+0,07	[99]

Приложение 18. Парциальные и интегральные избыточные энергии Гиббса, кал/моль, и энтропии, кал/(К·моль), сплавов никеля

Система	Компонент	Термохимическая функция	Т, К	Значения термохимической функции при атомной доле N <sub>2</sub> второго элемента системы						Литература
				0	0,1	0,3	0,5	0,7	0,9	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
⟨Ni—Al⟩	⟨Ni⟩ ⟨Al⟩	$\Delta H$	298	0	-3 650	—	-14 050	—	—	[99]
	⟨Ni⟩ ⟨Al⟩	$\Delta G^E$	1273	0	-3 025	—	-11 205	—	—	[99]
	⟨Al⟩	$\Delta \bar{G}_{Al}^E$	1273	-34 640	-26 230	—	-9 815	—	—	[99]
⟨Ni—Au⟩	⟨Ni⟩ ⟨Au⟩	$\Delta H$	1150	0	+643	+1 608	+1 807	+1347	+500	[99]
	⟨Au⟩	$\Delta \bar{H}_{Au}$	1150	+6 620	+6 174	+3 692	+1 378	+309	+18	[99]
{Ni—Au}	{Ni} {Au}	$\Delta H$	1369	0	—	—	+514	+432	+185	[99]
Ni—Co	<i>Эта система близка к идеальной в твердом и жидком состоянии [960]</i>									
⟨Ni—Cr⟩	⟨Ni⟩ ⟨Cr⟩	$\Delta H$	—	0	-210	+336	+1 520	+2148	+1163	[968]
	⟨Cr⟩	$\Delta \bar{H}_{Cr}$	—	-4 200	-210	+3 740	+4 970	+2014	+224	[968]
{Ni—Cr}	{Ni} {Cr}	$\Delta G^E$	—	0	-335	-742	-653	-410	-337	[968]
	{Cr}	$\Delta \bar{G}_{Cr}^E$	—	-3 675	-3 037	-1 300	-81	-220	-305	[968]
⟨Ni—Cu⟩	⟨Ni⟩ ⟨Cu⟩	$\Delta H$	—	0	+285	+465	+445	+340	+130	[949]
	⟨Cu⟩	$\Delta \bar{H}_{Cu}$	—	+3 940	+2 070	+605	+290	+110	+3	[949]
{Ni—Cu}	{Ni} {Cu}	$\Delta G^E$	—	0	+315	+735	+835	+680	+270	[949]
	{Cu}	$\Delta \bar{G}_{Cu}^E$	—	+3 500	+2 830	+1 715	+835	+300	+30	[949]
⟨Ni—Fe⟩ <sub>γ</sub>	⟨Ni⟩ ⟨Fe⟩ <sub>γ</sub>	$\Delta H$	1200	0	-496	-1 000	-885	-465	-230	[972]
	⟨Fe⟩ <sub>γ</sub>	$\Delta \bar{H}_{Fe}$	1200	-5 800	-4 200	-1 140	-340	+240	-140	[972]
{Ni—Fe}	{Ni} {Fe}	$\Delta H$	1873	0	-580	-1 160	-1 100	-700	-245	[972]
	{Fe}	$\Delta \bar{H}_{Fe}$	—	-7 700	-5 413	-1 732	-475	-4	-13	[972]

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
{Ni—Ge}	{Ni} {Ge}	$\Delta H$	1287	0	—	—	—13 090	—8650	—2950	[966]
$\langle \text{Ni—Mn} \rangle_{\gamma}$	$\langle \text{Ni} \rangle \langle \text{Mn} \rangle_{\beta}$	$\Delta H$	1050	0	—1 295	—3 100	—3 397	—1632	—	[99]
	$\langle \text{Mn} \rangle_{\beta}$	$\Delta \bar{H}_{\text{Mn}}$	1050	—14 375	—11 685	—7 057	—1 830	+1120	—	[99]
$\langle \text{Ni—Pd} \rangle$	$\langle \text{Ni} \rangle \langle \text{Pd} \rangle$	$\Delta H$	1273	0	+131	+84	—128	—282	—202	[99]
	$\langle \text{Pd} \rangle$	$\Delta \bar{H}_{\text{Pd}}$	1273	+2 024	+730	—526	—664	—384	—67	[99]
{Ni—Pd}	{Ni} {Pd}	$\Delta H$	1873	0	+163	+255	+286	+236	+101	[99]
$\langle \text{Ni—Pt} \rangle$	$\langle \text{Pd} \rangle$	$\Delta \bar{H}_{\text{Pd}}$	1873	+2 790	+994	+463	+268	+98	+12	[99]
	$\langle \text{Ni} \rangle \langle \text{Pt} \rangle$	$\Delta H$	298	0	—651	—1 867	—2 214	—1730	—762	[99]
	$\langle \text{Ni} \rangle \langle \text{Pt} \rangle$	$\Delta G^E$	1625	0	—852	—1 860	—2 060	—1601	—631	[99]
{Ni—Si}	$\langle \text{Pt} \rangle$	$\Delta \bar{G}_{\text{Pt}}^E$	1625	—9 780	—7 423	—3 887	—1 675	—492	—42	[99]
	{Ni} {Si}	$\Delta H$	1873	0	—4 490	—12 640	—13 230	—8780	—3050	[954]
{Ni—Sn}	{Si}	$\Delta \bar{H}_{\text{Si}}$	1873	—45 000	—44 700	—33 500	—5 600	—820	—40	[954]
$\langle \text{Ni—Zn} \rangle$	{Ni} {Sn}	$\Delta H$	1773	0	—2 500	—4 400	—4 100	—2500	—1100	[99]
	$\langle \text{Ni} \rangle \langle \text{Zn} \rangle$	$\Delta G^E$	1100	0	—873	—2 156	—2 996 $\beta$	—	—	—
$\langle \text{Ni—Au} \rangle$	$\langle \text{Zn} \rangle$	$\Delta \bar{G}_{\text{Zn}}^E$	1100	—9 314	—8 167	—5 648	—3 485 $\beta$	—	—	—
	$\langle \text{Au} \rangle \langle \text{Ni} \rangle$	$\Delta S^E$	1150	0	+0,161	+0,561	+0,668	+0,458	+0,139	[99]
$\langle \text{Ni—Cr} \rangle$	$\langle \text{Au} \rangle$	$\Delta \bar{S}_{\text{Au}}^E$	1150	+1,14	+1,957	+1,575	+0,483	+0,006	—0,014	[99]
	$\langle \text{Ni} \rangle \langle \text{Cr} \rangle$	$\Delta S^E$	—	0	+0,087	+0,429	+0,967	+1,163	+0,662	[968]

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
	(Cr)	$\Delta \bar{S}_{Cr}^E$	—	-0,675	+0,740	+2,108	+2,438	+1,006	+0,326	[968]
<Ni—Cu>	(Ni) (Cu)	$\Delta S^E$	—	0	-0,01	-0,153	-0,231	-0,19	-0,085	[949]
	(Cu)	$\Delta \bar{S}_{Cu}^E$	—	+1,123	-0,485	-0,61	-0,235	-0,07	-0,016	[949]
<Ni—Fe>	(Ni) (Fe) <sub>γ</sub>	$\Delta S^E$	1200	0	-0,134	-0,248	-0,194	0,069	-0,059	[972]
	(Fe) <sub>γ</sub>	$\Delta \bar{S}_{Fe}^E$	1200	-1,2	-0,788	-0,21	-0,12	+0,085	-0,099	[972]
{Ni—Fe}	{Ni} {Fe}	$\Delta S^E$	1873	0	-0,178	-0,296	-0,264	-0,154	-0,051	[972]
	{Fe}	$\Delta \bar{S}_{Fe}^E$	1873	-2,2	-1,40	-0,34	-0,10	-0,02	0,0	[972]
<Ni—Mn> <sub>γ</sub>	(Ni) (Mn) <sub>β</sub>	$\Delta S^E$	1050	0	-0,166	-0,55	-0,494	+0,291	—	[99]
	(Mn) <sub>β</sub>	$\Delta \bar{S}_{Mn}^E$	1050	-1,700	-1,652	-1,526	+0,80	+1,50	—	[99]
<Ni—Pd>	(Ni) (Pd)	$\Delta S^E$	1273	0	+0,166	+0,376	+0,427	+0,33	+0,118	[99]
	(Pd)	$\Delta \bar{S}_{Pd}^E$	1273	+1,875	+1,475	+0,827	+0,367	+0,079	-0,002	[99]
{Ni—Pd}	{Ni} {Pd}	$\Delta S^E$	1873	0	-0,003	-0,067	-0,085	-0,067	-0,026	[99]
	{Pd}	$\Delta \bar{S}_{Pd}^E$	1873	+0,455	-0,259	-0,214	-0,079	-0,02	-0,001	[99]
<Ni—Pt>	(Ni) (Pt)	$\Delta S^E$	1625	0	+0,124	-0,004	-0,095	-0,079	-0,081	[99]
{Ni—Si}	{Ni} {Si}	$\Delta S^E$	1873	0	-0,65	-2,45	-2,77	-1,84	-0,55	[954]
	{Si}	$\Delta \bar{S}_{Si}^E$	1873	-5,50	-7,48	-8,00	-1,54	-0,04	+0,08	[954]



Система	Компонент	Термо- химическая функция	T, К	Значения термохимической функции при атомной доле N <sub>2</sub> второго элемента системы						Литера- тура
				0	0,1	0,3	0,5	0,7	0,9	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
{Pb—Ag}	{Pb} {Ag}	$\Delta H$	1273	0	+274	+711	+885	+696	+252	[99]
	{Ag}	$\Delta \bar{H}_{Ag}$	1273	+2 800	+2 640	+1855	+891	+174	+1	[99]
{Pb—Al}	{Pb} {Al}	$\Delta H$	—	0	+584	+1593	+2236	+2129	+924	[99]
{Pb—Au}	{Pb} {Au}	$\Delta H$	1200	0	+62	—73	—167	—189	—104	[99]
	{Au}	$\Delta \bar{H}_{Au}$	1200	+53	—114	—550	—311	—153	—35	[99]
351 {Pb—Bi}	{Pb} {Bi}	$\Delta H$	700	0	—80	—210	—265	—215	—80	[99]
	{Bi}	$\Delta \bar{H}_{Bi}$	700	—840	—780	—550	—265	—70	—5	[99]
{Pb—Cd}	{Pb} {Cd}	$\Delta H$	773	0	+205	+502	+635	+585	+297	[99]
	{Cd}	$\Delta \bar{H}_{Cd}$	773	+2 230	+1 886	+1262	+751	+353	+69	[99]
{Pb—Cu}	{Pb} {Cu}	$\Delta H$	1473	0	+584	+1338	+1607	+1422	+707	[99]
	{Cu}	$\Delta \bar{H}_{Cu}$	1473	+6 600	+5 184	+3121	—1670	+824	+143	[99]
{Pb—Ga}	{Pb} {Ga}	$\Delta H$	923	0	+391	+788	+916	+857	+450	[970]
		$\Delta \bar{H}_{Ga}$	923	+4 830	+3 180	+1595	+1018	+576	+103	[970]
{Pb—Hg}	{Pb} {Hg}	$\Delta H$	600	0	—34	—18	+47	+111	+92	[99]
	{Hg}	$\Delta \bar{H}_{Hg}$	600	—555	—173	+156	+230	+174	+37	[99]
<Pb—In>	<Pb> <In>	$\Delta H$	315	0	+100	+250	+310	+270 $\beta$	0	[99]

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
{Pb—In}	{Pb} {In}	$\Delta H$	673	0	+78	+186	+227	+195	+85	[99]
	{In}	$\Delta \bar{H}_{In}$	673	+956	+711	+449	+239	+90	+10	[99]
{Pb—K}	{Pb} {K}	$\Delta H$	848	0	-1 232	-3432	-4722	-4229	-1487	[99]
	{K}	$\Delta \bar{H}_K$	848	-12 316	-12 168	-9859	-7000	-1252	+62	[99]
{Pb—Mg}	{Pb} {Mg}	$\Delta H$	973	0	-495	-1470	-2244	-2289	-945	[99]
	{Mg}	$\Delta \bar{H}_{Mg}$	973	-5 000	-4 950	-4738	-3556	-1318	-35	[99]
{Pb—Na}	{Pb} {Na}	$\Delta H$	700	0	-931	-2688	-3883	-3916	-1614	[99]
	{Na}	$\Delta \bar{H}_{Na}$	700	-9 200	-9 330	-8200	-5700	-2750	+40	[99]
{Pb—Pt}	{Pb} {Pt}	$\Delta G^E$	1273	0	-725	-1745	-2141	—	—	[99]
	{Pt}	$\Delta \bar{G}_{Pt}^E$	1273	-7 958	-6 610	-4292	-2205	—	—	[99]
{Pb—Sb}	{Pb} {Sb}	$\Delta H$	905	0	0	-8	-16	-12	-2	[99]
	{Sb}	$\Delta \bar{H}_{Sb}$	905	+32	-18	-45	-22	+3	+2	[99]
{Pb—Sn}	{Pb} {Sn}	$\Delta H$	1050	0	+130	+285	+327	+274	+120	[99]
	{Sn}	$\Delta \bar{H}_{Sn}$	1050	+1 500	+1 118	+615	+312	+122	+15	[99]
⟨Pb—Tl⟩	⟨Pb⟩ ⟨Tl⟩ <sub>β</sub>	$\Delta H$	523	0	-112	-313	-463	-494	—	[99]
	⟨Tl⟩ <sub>β</sub>	$\Delta \bar{H}_{Tl}$	523	-1 170	-1 075	-950	-700	-414	—	[99]
{Pb—Tl}	{Pb} {Tl}	$\Delta H$	773	0	-78	-200	-252	-211	-88	[99]
	{Tl}	$\Delta \bar{H}_{Tl}$	773	-820	-744	-520	-268	-86	-8	[99]

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
{Pb—Zn}	{Pb} {Zn}	$\Delta H$	—	0	+535	+1360	+1800	+1745	+930	[161]
	{Zn}	$\Delta \bar{H}_{Zn}$	—	—	+5 010	+3605	+2340	+1140	+180	[161]
{Pb—Ag}	{Pb} {Ag}	$\Delta S^E$	1273	0	+0,093	+0,305	+0,438	+0,375	+0,161	[99]
	{Ag}	$\Delta \bar{S}_{Ag}^E$	1273	+0,792	+1,025	+1,003	+0,531	+0,152	+0,031	[99]
{Pb—Au}	{Pb} {Au}	$\Delta S^E$	1200	0	+0,261	+0,396	+0,425	+0,357	+0,153	[99]
	{Au}	$\Delta \bar{S}_{Au}^E$	1200	+2,345	+1,769	+0,565	+0,425	+0,153	+0,017	[99]
353 {Pb—Bi}	{Pb} {Bi}	$\Delta S^E$	700	0	+0,02	+0,05	+0,05	+0,04	+0,03	[99]
	{Bi}	$\Delta \bar{S}_{Bi}^E$	700	+0,26	+0,20	+0,10	+0,04	+0,03	+0,01	[99]
{Pb—Cd}	{Pb} {Cd}	$\Delta S^E$	773	0	+0,046	+0,124	+0,170	+0,174	+0,111	[99]
	{Cd}	$\Delta \bar{S}_{Cd}^E$	773	+0,466	+0,449	+0,345	+0,235	+0,143	+0,042	[99]
{Pb—Cu}	{Pb} {Cu}	$\Delta S^E$	1473	0	+0,110	+0,225	+0,252	+0,234	+0,173	[99]
	{Cu}	$\Delta \bar{S}_{Cu}^E$	1473	+1,334	+0,918	+0,461	+0,223	+0,216	+0,071	[99]
{Pb—Hg}	{Pb} {Hg}	$\Delta S^E$	600	0	-0,10	-0,23	-0,278	-0,234	-0,11	[99]
	{Hg}	$\Delta \bar{S}_{Hg}^E$	600	-1,18	-0,875	-0,543	-0,285	-0,098	-0,025	[99]
{Pb—In}	{Pb} {In}	$\Delta S^E$	673	0	+0,059	+0,119	+0,123	+0,084	+0,031	[99]
	{In}	$\Delta \bar{S}_{In}^E$	673	+0,826	+0,49	+0,221	+0,076	+0,009	0,0	[99]

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
{Pb—K}	{Pb} {K}	$\Delta S^E$	848	0	-0,447	-1,311	-2,123	-2,339	-0,814	[99]
	{K}	$\Delta \bar{S}_K^E$	848	-4,50	-4,415	-4,141	-5,00	-0,914	+0,067	[99]
{Pb—Mg}	{Pb} {Mg}	$\Delta S^E$	973	0	-0,047	-0,055	-0,138	-0,149	+0,136	[99]
	{Mg}	$\Delta \bar{S}_{Mg}^E$	973	-0,925	-0,216	-0,149	-0,340	+0,162	+0,168	[99]
{Pb—Na}	{Pb} {Na}	$\Delta S^E$	700	0	-0,199	-0,753	-1,409	-1,774	-0,703	[99]
	{Na}	$\Delta \bar{S}_{Na}^E$	700	-1,714	-2,231	-3,049	-2,917	-1,82	+0,123	[99]
{Pb—Sb}	{Pb} {Sb}	$\Delta S^E$	905	0	+0,045	+0,095	+0,106	+0,091	+0,043	[99]
	{Sb}	$\Delta \bar{S}_{Sb}^E$	905	+0,533	+0,383	+0,194	+0,099	+0,048	+0,007	[99]
{Pb—Sn}	{Pb} {Sn}	$\Delta S^E$	1050	0	-0,184	-0,304	-0,244	-0,135	-0,135	[99]
	{Sn}	$\Delta \bar{S}_{Sn}^E$	1050	-2,385	-1,401	-0,312	+0,01	+0,035	+0,007	[99]
$\langle \text{Pb} - \text{Tl} \rangle$	$\langle \text{Pb} \rangle \langle \text{Tl} \rangle_{\beta}$	$\Delta S^E$	523	0	-0,138	-0,298	-0,358	-0,329	—	[99]
	$\langle \text{Tl} \rangle_{\beta}$	$\Delta \bar{S}_{Tl}^E$	523	-1,663	-1,157	-0,654	-0,340	-0,226	—	[99]
{Pb—Tl}	{Pb} {Tl}	$\Delta S^E$	773	0	-0,055	-0,119	-0,130	-0,10	-0,062	[99]
	{Tl}	$\Delta \bar{S}_{Tl}^E$	773	-0,608	-0,49	-0,236	-0,098	-0,039	-0,035	[99]
{Pb—Zn}	{Pb} {Zn}	$\Delta S^E$	—	0	+0,185	+0,475	+0,66	+0,685	+0,405	[161]
	{Zn}	$\Delta \bar{S}_{Zn}^E$	—	+2,2	+1,745	+1,32	+0,94	+0,49	+0,07	[161]

Приложение 20. Парциальные и интегральные избыточные энергии Гиббса, кал/моль, и энтропии, кал/(К·моль), сплавов платины

Система	Компоненты	Термохимическая функция	Температура, К	Значения функции при $N_2$						Литература
				0	0,1	0,3	0,5	0,7	0,9	
⟨Pt—Au⟩	⟨Pt⟩ ⟨Au⟩	$\Delta H$	—	0	+455	+795	+632	+265	0	[958]
	⟨Au⟩	$\Delta \bar{H}_{Au}$	—	+5 690	+3 585	+930	-160	-285	-60	[958]
⟨Pt—Co⟩	⟨Pt⟩ ⟨Co⟩	$\Delta G^E$	1273	0	-1 067	-2 490	-2965	-2490	-1067	[99]
	⟨Co⟩	$\Delta G_{Co}^E$	1273	-11 860	-9 607	-5 811	-2965	-1067	-119	[99]
⟨Pt—Cr⟩	⟨Pt⟩ ⟨Cr⟩	$\Delta G^E$	1773	—	-3 140	-7 260	—	—	—	[964]
	⟨Cr⟩	$\Delta G_{Cr}^E$	1773	-35 100	-28 100	-16,650	—	—	—	[964]
⟨Pt—Cu⟩	⟨Pt⟩ ⟨Cu⟩	$\Delta H$	1350	0	-690	-1 980	-2650	-2482	-1228	[99]
	⟨Cu⟩	$\Delta H_{Cu}$	1350	-6 870	-6 844	-6 044	-3130	-1540	-234	[99]
355 ⟨Pt—Fe⟩	⟨Pt⟩ ⟨Fe⟩	$\Delta G^E$	1123	0	-1 590	-3 276	-4344	-3342	-1368	[99]
	⟨Fe⟩	$\Delta G_{Fe}^E$	1123	-15 914	-15 914	-8 924	-4166	-929	-450	[99]
⟨Pt—Ni⟩	⟨Pt⟩ ⟨Ni⟩	$\Delta G^E$	1625	0	-631	-1 600	-2060	-1860	-852	[99]
	⟨Pt⟩ ⟨Ni⟩	$\Delta H$	298	0	-762	-1 730	-2 214	-1867	-651	[99]
	⟨Ni⟩	$\Delta G_{Ni}^E$	1625	-6 700	-5 926	-4 190	-2445	-990	-122	[99]
⟨Pt—Pd⟩	⟨Pt⟩ ⟨Pd⟩	$\Delta H$	—	—	-292	-773	-1032	-960	-451	[958]
	⟨Pd⟩	$\Delta H_{Pd}$	—	-3 020	-2 805	-2 130	-1310	-550	-70	[958]
⟨Pt—Au⟩	⟨Pt⟩ ⟨Au⟩	$\Delta S^E$	—	0	-0,105	-0,35	-0,55	-0,58	-0,29	[958]
	⟨Au⟩	$\Delta S_{Au}^E$	—	-0,90	-1,15	-1,205	-0,875	-0,41	-0,057	[958]
⟨Pt—Cu⟩	⟨Pt⟩ ⟨Cu⟩	$\Delta S^E$	1350	0	+0,039	-0,125	-0,209	-0,179	-0,096	[99]
	⟨Cu⟩	$\Delta S_{Cu}^E$	1350	+0,926	-0,042	-1,034	-0,089	-0,106	-0,027	[99]
⟨Pt—Ni⟩	⟨Pt⟩ ⟨Ni⟩	$\Delta S^E$	1625	0	-0,081	-0,079	-0,095	-0,004	+0,124	[99]
⟨Pt—Pd⟩	⟨Pt⟩ ⟨Pd⟩	$\Delta S^E$	—	0	-0,164	-0,432	-0,595	-0,533	-0,250	[958]
	⟨Pd⟩	$\Delta S_{Pd}^E$	—	-1,70	-1,57	-1,19	-0,725	-0,305	-0,04	[958]

## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК <sup>1</sup>

### К главам I—IV

1. C. B. Griffith, M. W. Mallett, J. Amer. Chem. Soc. 1953, 75, 1823.
2. C. B. Alcock, Nature, 1966, 209, 351.
3. J. H. McAteer, H. Seltz, J. Amer. Chem. Soc. 1936, 58, 2081.
4. O. Kubaschewski, O. Huchler, Z. Elektrochem. 1948, 52, 170.
5. E. A. Guggenheim, Trans. Faraday Soc. 1937, 33, 151, Proc. Roy. Soc. (A) 1935, 148, 304.
6. C. W. Bale, A. D. Pelton, Metall. Trans. 1974, 5, 2323.
7. W. Biltz, F. Meyer, Z. anorg. allg. Chem. 1928, 176, 23.
8. J. Lumsden, Thermodynamics of Alloys, Inst. Metals, 1952.
9. M. N. Dastur, J. Chipman, J. Metals, 1949, 1, 1441.
10. L. S. Darken, R. W. Gurry, J. Amer. Chem. Soc. 1945, 67, 1398; 1946, 68, 7, 98.
11. K. K. Kelley, US Bur. Mines, Bull. No. 393, 1936.
12. O. Kubaschewski, A. Cibula and D. C. Moore, Gases and Metals, Metals and Metallurgy Trust, Iliffe, 1970, p. 17.
13. Disc. Faraday Soc. No. 4, 1948.
14. M. Rey, Compt. rend. 1949, 228, 473, 545.
15. E. Scheil, Z. Elektrochem. 1943, 49, 242.
16. M. Rey, see. ref. 13, 257.
17. W. Slough, Metallurgical Chemistry, Proc. Symp. Brunel Univ. and NPL, 1971, HMSO, 1972, p. 311.
18. O. J. Kleppa, J. Amer. Chem. Soc. 1949, 71, 3275; 1950, 72, 3346; 1951, 73, 385; 1952, 74, 6037, 6052.
19. G. Scatchard, Trans. Faraday Soc. 1937, 33, 160.
20. O. Kubaschewski, Trans. Faraday Soc. 1949, 45, 931.
21. O. Kubaschewski, R. Hörnle, Z. Metallkd. 1951, 42, 129.
22. O. Kubaschewski, Metal Chemistry, NPL Sympos. No 9, 1958; HMSO, 1959, paper 3C.
23. C. Wagner, Thermodynamics of Alloys, Addison — Wesley, Cambridge, Mass., 1952.
24. L. S. Darken, J. Amer. Chem. Soc. 1950, 72, 2909.
25. См. ссылку 23.
26. R. Schuhmann, Acta met. 1950, 3, 219.
27. F. D. Richardson, Physical Chemistry of Melts in Metallurgy, Academic Press, London, 1974.
28. G. W. Toop, Trans. Met. Soc. AIME. 1965, 233, 850.
29. F. Kohler, Monatsh. Chemie, 1960, 91, 738.
30. E. Bonnier, R. Gaboz, Compt. rend. 1960, 250, 527.
31. I. Ansara, Metallurgical Chemistry, Proc. Symp. Brunel Univ. and NPL. 1971, HMSO; 1972, p. 403.
32. P. J. Spencer, F. H. Hayes, O. Kubaschewski, Rev. chim. miner. 1972, 9, 13.
33. K. Wohl, Trans. AICE, 1946, 42, 215.
34. P. J. Spencer, F. H. Hayes, L. Elford, Proc. Sympos. Chem. Metall. Iron and Steel, Iron and Steel Inst., 1973, p. 322.
35. O. Kubaschewski, J. F. Counsell, Monatsh. Chemie, 1971, 102, 1924.
36. C. B. Alcock, F. D. Richardson, Acta met. 1958, 6, 385; 1960, 8, 882.
37. K. T. Jacob, C. B. Alcock, Acta met. 1973, 21, 1011.
38. K. T. Jacob, C. B. Alcock, Acta met. 1972, 20, 221.
39. J. F. Martin, F. Müller, O. Kubaschewski, Trans. Faraday Soc. 1970, 66, 1065.
40. R. Hultgren, R. L. Orr, P. D. Anderson, K. K. Kelley, Selected Values of the Thermodynamic Properties of Metals and Alloys, Wiley, New York, 1973.

<sup>1</sup> Библиографический список дан в соответствии с оригиналом.

- 41 H. A. Skinner (ed.) Experimental Thermochemistry, vol. 2, Interscience science, New York — London, 1962.
- 42 F. E. Wittig, Metal Chemistry, NPL Sympos. No. 9, 1958, HMSO, 1959, paper 1A.
- 43 W. C. Hagel, G. M. Pound, R. F. Mehl, Acta met. 1965, 4, 37.
- 44 J. A. Hall, (a) Fundamentals of Thermometry; (b) Practical Thermometry, Institute of Physics, London, 1953.
- 45 British Standards Institution, Bomb Calorimeter Thermo-Meters, BSS No. 791, London, 1938.
- 46 C. R. Barber, J. Sci. Instr. 1950, 27, 47.
- 47 C. G. Maier, J. Phys. Chem. 1930, 43, 2866.
- 48 O. Kubaschewski, A. Walter, Z. Elektrochem. 1939, 45, 630, 732.
- 49 F. Neumann, Z. anorg. Chem. 1925, 145, 193.
- 50 E. Lange, J. Monheim, Z. phys. Chem. 1930, 149, 51.
- 51 A. Ferrier, M. Olette, Compt. rend. 1962, 254, 4293; G. T. Furukawa, T. B. Douglas, R. E. McCoskey, D. C. Ginnings, J. Res. Nat. Bur. Stand. 1956, 57, 67.
- 52 W. A. Roth, Thermochemie, Berlin: Goschen, 1947.
- 53 E. R. van Artsdalen, K. P. Anderson, J. Amer. Chem. Soc. 1951, 73, 579.
- 54 O. Kubaschewski, W. Weber, Z. Elektrochem. 1950, 54, 200.
- 55 G. W. Murphy, Rev. Sci. Instr. 1949, 20, 372.
- 56 F. Weibke, Z. anorg. Chem. 1937, 232, 289.
- 57 R. S. Jessup, J. Res. Nat. Bur. Standards, 1938, 21, 475.
- 58 W. G. Marshall, J. E. Rayner, Fuel 1949, 28, 243.
- 59 W. A. Roth, Z. Elektrochem. 1935, 41, 112; 1939, 45, 325. G. Becker, W. A. Roth, Z. phys. Chem. (A) 1932, 159, 1.
- 60 W. A. Roth, U. Wolff, O. Fritz, Z. Elektrochem. 1940, 46, 42.
- 61 O. J. Kleppa, T. Vokokawa, J. Amer. Chem. Soc. 1964, 86, 2749.
- 62 W. A. Roth, O. Doepke, Z. angew. Chem. 1929, 42, 982.
- 63 L. D. McGraw, H. Seltz, P. Snyder, J. Amer. Chem. Soc. 1947, 69, 329.
- 64 G. Huff, E. Squitieri, P. Snyder, J. Amer. Chem. Soc. 1948, 70, 3380.
- 65 W. P. White, Amer. J. Sci. 1919, 47, 2.
- 66 H. Siemonsen, Z. Elektrochem. 1939, 45, 637.
- 67 B. Neumann, C. Kröger, H. Kunz, Z. anorg. Chem. 1934, 218, 379.
- 68 W. Klemm, I. Schnick, Z. anorg. Chem. 1936, 226, 353.
- 69 H. von Wartenberg, Z. anorg. Chem. 1942, 249, 100.
- 70 G. H. Brodie, H. W. Jennings, A. Hayes, Trans. Amer. Soc. Steel Treat. 1926, 10, 615.
- 71 H. Siemonsen, Z. Elektrochem. 1951, 55, 327.
- 72 H. Feder, et al., Proc. IAEA Sympos., Thermodyn. Nucl. Mat., Vienna, 1962, 155.
- 73 B. Neumann, C. Kröger, H. Haebler, Z. anorg. Chem. 1931, 196, 65.
- 74 R. Jura, H. Hahn, Z. anorg. Chem. 1939, 241, 175.
- 75 J. Thomsen, Thermochemistry, London, 1908.
- 76 C. H. Shomate, E. H. Huffmann, J. Amer. Chem. Soc. 1943, 65, 1625.
- 77 E. Hohmann, H. Bommer, Z. anorg. Chem. 1941, 248, 383.
- 78 T. J. Baker, Proc. Roy. Soc. 1901, 68, 9.
- 79 M. Herschkowitsch, Z. phys. Chem. 1898, 27, 123.
- 80 W. Biltz, W. Wagner, H. Pieper, W. Holverscheidt, Z. anorg. Chem. 1924, 134, 25.
- 81 W. A. Roth, P. Chall, Z. Elektrochem. 1928, 34, 185.
- 82 B. Neumann, C. Kröger and H. Kunz, Z. anorg. Chem. 1932, 207, 133.
- 83 H. von Wartenberg, Z. anorg. Chem. 1943, 252, 141.
- 84 W. Biltz, C. Haase, Z. anorg. Chem. 1923, 129, 141.
- 85 W. A. Roth, H. Umbach, P. Chall, Arch. Eisenhüttenwes. 1930, 4, 87.
- 86 W. A. Roth, H. Berendt, G. Wirths, Z. Elektrochem. 1941, 47, 185.
- 87 W. A. Roth, H. Troitzsch, Arch. Eisenhüttenwes. 1932/33, 6, 79.
- 88 W. Biltz, G. Rohlfjs, H. U. von Vogel, Z. anorg. Chem. 1934, 220, 113.
- 89 N. Parravano, P. De Cesaris, Gazz. chim. Ital. 1917, 47, 144.
- 90 G. Naeser, Mitt. KWI Eisenforsch., Düsseldorf, 1934, B. 16, S. 1.
- 90 R. Fricke, E. Donges, Z. anorg. Chem. 1942, 250, 202.

91. F. E. Young, J. Amer. Chem. Soc. 1945, 67, 257.
92. C. H. Shomate, J. Amer. Chem. Soc. 1943, 65, 785.
93. R. Fricke, W. Zerrweck, Z. Elektrochem. 1937, 43, 52.  
R. Fricke, F. Blaschke, Z. Elektrochem. 1940, 46, 46.
94. W. F. Giaque, J. Amer. Chem. Soc. 1949, 71, 3192.
95. M. A. Fineman, W. E. Wallace, J. Amer. Chem. Soc. 1948, 70, 4165.  
T. M. Buck, W. E. Wallace, R. M. Rulon, J. Amer. Chem. Soc. 1952, 74, 136.
96. W. Biltz, G. Hohorst, Z. anorg. Chem. 1922, 121, 1.
97. C. A. Kraus, J. A. Ridderhof, J. Amer. Chem. Soc. 1834, 56, 79.
98. J. B. Taylor, Phil. Mag. (5) 1900, 50, 37.
99. R. Hultgren et al., Selected Values of the Thermodynamic Properties of Binary Alloys, Amer. Soc. Met., Metals Park, Ohio (1973).
100. O. J. Kleppa, Acta met. 1960, 8, 435.
101. T. W. Richards, G. S. Forbes, Z. phys. Chem. 1907, 58, 683.  
T. W. Richards, F. Daniels, J. Amer. Chem. Soc. 1919, 41, 1732.
102. J. C. Southard, Ind. Eng. Chem. 1940, 32, 442.
103. D. R. Torgeson, T. G. Sahama, J. Amer. Chem. Soc. 1948, 70, 2156.
104. O. J. Kleppa, Thermochimie, Coll. Int. CNRS, No. 201, 1972, p. 119.
105. J. L. Holm, O. J. Kleppa, Amer. Mineral. 1966, 51, 1608.
106. A. Navrotsky, O. J. Kleppa, J. Inorg. Nucl. Chem. 1968, 30, 479.
107. A. Navrotsky, O. J. Kleppa, Inorg. Chem. 1969, 8, 756.
108. F. Müller, O. J. Kleppa, J. Inorg. Nucl. Chem. 1973, 35, 2673.
109. J. H. Awberry, E. Griffiths, Proc. Phys. Soc. 1926, 38, 378.
110. F. M. Jaeger, E. Rosenbohm, Recl. Trav. chim. Pays-Bas 1928, 47, 513;  
1932, 51, 1.
111. F. M. Jaeger, E. Rosenbohm, J. A. Bottema, Kon. Akad. Wet. Amst. Proc. 1932, 35, 347; Recl. Trav. Chim. Pays-Bas 1933, 52, 61.
112. F. M. Jaeger, E. Rosenbohm, Kon. Akad. Wetensch. Amst. Proc. 1927, 30, 905.
113. J. C. Southard, J. Amer. Chem. Soc. 1941, 63, 3142.
114. M. Olette, A. Ferrier, Metal Chemistry, NPL Sympos. No. 9, 1958, HMSO, 1959, paper 4H.
115. V. Ya. Chekхоvskoi, A. E. Sheindlin, B. Ya. Berezin (B. Я. Чеховской, A. E. Шейншлин, Б. Я. Березин.), High Temp.—High Press. 1970, 2, 301.
116. B. Ya. Berezin, V. Ya. Chekхоvskoi, A. E. Sheindlin (B. Я. Березин, В. Я. Чеховской, A. E. Шейншлин), High Temp.—High Press. 1971, 3, 287.
117. H. Zeumer, W. A. Roth, Z. physik. Chem. (A) 1935, 173, 365.
118. O. Kubaschewski, High Temp.—High Press. 1972, 4, Appendix, p. 12.
119. O. Kubaschewski, W. A. Dench, Acta met. 1955, 3, 339.
120. O. Kubaschewski, Trans. Faraday Soc. 1958, 54, 814.
121. F. Körber, W. Oelsen, W. Middel, H. Lichtenberg, Stahl Eisen 1936, 56, 1401.
122. W. Seith, O. Kubaschewski, Z. Elektrochem. 1937, 43, 743.
123. R. L. Mckisson, L. A. Bromley, J. Amer. Chem. Soc. 1951, 73, 314.
124. H. von Wartenberg, R. Schütte, Z. anorg. allg. Chem. 1933, 211, 222.
125. W. Mielenz, H. von Wartenberg, Z. anorg. allg. Chem. 1921, 116, 267.
126. A. Bertram, W. A. Roth, Z. physik. Chem. (A) 1937, 178, 227.
127. O. Kubaschewski, O. von Goldbeck, NPL Rep., June, 1950.
128. P. Gross, C. Hayman, D. L. Levi, Trans. Faraday Soc. 1955, 51, 626; 1954, 50, 477.
129. M. Kawakami, Sci. Rep. Tōhoku Univ. 1927, 16, 915 and Z. anorg. Chem. 1927, 167, 345.
130. F. E. Wittig, F. Huber, Z. Elektrochem. 1956, 60, 1181.
131. O. J. Kleppa, J. Phys. Chem. 1955, 59, 175.
132. L. B. Ticknor, M. B. Bever, J. Metals 1952, 4, 941.
133. R. L. Mckisson, L. A. Bromley, J. Metals 1952, 4, 33.
134. W. Fischer, W. Biltz, Z. anorg. Chem. 1928, 176, 81.
135. J. Precht, Ann. Phys. (4) 1906, 21, 596.
136. H. Schröter, Z. Metallk. 1940, 32, 425.



127. D. C. Ginnings, R. J. Corruccini, J. Res. Nat. Bur. Stand. 1947, 38, 583.
138. T. Holmberg, Soc. Sci. Fennica Comm. Phys.—Math. 1938, 9, No. 17.
139. R. Hultgren, P. Newcombe, R. L. Orr, L. Warner, Met. Chem NPL: Sympos. No. 9, 1958, HMSO, 1959, paper 1H.
140. G. T. Furukawa, D. C. Ginnings, R. E. McCoskey, R. A. Nelson, J. Res. Nat. Bur. Stand. 1951, 46, 195.
141. H. Moser, Phys. Z. 1936, 37, 737.
142. C. Sykes, F. W. Jones, J. Inst. Met. 1936, 59, 257.  
N. Windells, C. Sykes, Proc. Roy. Soc. (A) 1938, 168, 237.
143. I. Backhurst, J. Iron Steel Inst. 1958, 189, 124.
144. W. A. Dench, Trans. Faraday Soc. 1963, 59, 1279.
145. W. A. Dench, O. Kubaschewski, J. Iron Steel Inst. 1963, 201, 140.
146. T. W. Richards, H. S. Davis, J. Amer. Chem. Soc. 1917, 39, 341.
147. D. A. MacInnes, J. M. Braham, J. Amer. Chem. Soc. 1917, v. 39, 2110.
148. O. Kubaschewski, H. Villa, Z. Elektrochem. 1949, 53, 32.
149. A. Cezairliyan, High. Temp.—High Press. 1969, 1, 517.
150. A. Cezairliyan, M. S. Morse, H. A. Berman, C. W. Beckett, J. Res., Nat. Bur. Stand. 1970, 74A, 65.
151. R. Parker, Trans. Met. Soc. Aime 1965, 233, 1545.
152. T. G. Kollie, Rev. Sci. Instr. 1967, 38, 1452.
153. A. Knappwost, Z. Elektrochem. 1943, 49, 1.
154. W. Oelsen, K. H. Rieskamp, O. Oelsen, Arch. Eisenhüttenw 1955, 26, 253.
155. E. Calvet, H. Prat, Traité de Microcalorimétrie, Masson, Paris, 1956.
156. M. Laffitte, Metallurgical Chemistry, Proc. Symp. Brunel Univ. and NPL, 1971, HMSO, 1972, p. 3.
157. P. Gerdanian, Thermochimie, Proc. Int. Symp., Marseille, 1971. CNRS, 1972, p. 259.
158. G. Boureau, Thèse Présentée à L'Université de Paris—Sud (1974).
159. O. Kubaschewski, R. Hultgren, Experimental Thermochemistry (ed. H. A. Skinner), Interscience: New York, 1962, 2, 343.
160. H. Klinkhardt, Ann. Physik. 1927, 84, 167.
161. F. E. Wittig, Z. Elektrochem. 1850, 54, 288.
162. G. Tammann, Z. anorg. Chem. 1905, 43, 215, 47, 289.  
G. D. Roos, Z. anorg. Chem. 1916, 94, 329.
163. E. Jenckel, H. Wilsing, Z. Elektrochem. 1949, 53, 4.  
W. Plato, Z. phys. Chem. 1906, 55, 721.
164. P. W. Bridgman, Proc. Amer. Acad. 1911, 47, 348; Phys. Rev. 1935, 48, p. 893.
165. J. Nyström, Arkiv Fysik 1949, 1, 359; 1950, 2, 151.  
G. Borelius, Bull. Soc. Chim. 1949, p. 160.
166. R. Fricke, Z. Elektrochem. 1948, 52, 72.
167. J. L. Margrave (ed.), The Characterization of High Temperature Vapours, Wiley: New York, 1967.
168. R. A. Rapp (ed.), Physicochemical Measurements in Metals Research, Interscience, 1970.
169. C. H. M. Jenkins, Proc. Roy. Soc. (A) 1926, 110, 227.
170. W. Fischer, R. Gewehr, H. Wingchen, Z. anorg. allg. Chem. 1939, 242, 161.
171. L. S. Brooks, J. Amer. Chem. Soc. 1952, 74, 227.
172. R. E. Machol, E. F. Westrum, J. Amer. Chem. Soc. 1958, 80, 2950.
173. L. L. Hirst, A. R. Olson, J. Amer. Chem. Soc. 1929, 51, 2398.
174. F. E. Poindexter, Phys. Rev. 1926, 28, 208.
175. A. W. Herbenar, C. A. Siebert, O. S. Duffendack, J. Metals 1950, 2, 323.
176. P. A. Rice, D. V. Ragone, J. Chem. Phys. 1965, 42, 701; 1966, 45, 4141.
177. R. F. Brebrick, A. J. Strauss, J. Chem. Phys. 1964, 40, 3230; 41, 197.
178. A. С. Пашичкин, А. В. Новоселова, ЖНХ, 1959, т. 4, с. 1229.
179. Ю. М. Нестерова, А. С. Пашичкин, А. В. Новоселова, ЖНХ, 1961, т. 6, с. 1031.
180. R. Hargreaves, J. Inst. Metals 1939, 64, 115.
181. P. Herasymenko (П. Герасименко), Acta met. 1956, 4, 1.

182. K. L. Komarek, M. Silber, Thermodynamics of Nuclear Materials, Proc. IAEA Sympos., Vienna, 1962, p. 749.
183. F. D. Richardson, L. E. Webb, Trans. IMM 1955, 64, 529.
184. W. Biltz, R. Juza, Z. anorg. Chem. 1930, 190, 161.
185. M. Bodenstein, Z. Elektrochem. 1908, 14, 544.  
F. M. G. Johnson, Z. phys. Chem. 1908, 61, 457.
186. C. Robert, Helv. Phys. Acta 1936, 9, 405.
187. H. Haraldsen, Skr. norske Vidensk. Akad. I. Math.—naturw. Kl. 1932, No. 9.
188. W. Franke, R. Juza, K. Meisel, W. Biltz, Z. anorg. Chem. 1934, 218, 346.
189. W. Boltz, M. Heimbrecht, Z. anorg. Chem. 1939, 241, 349.
190. W. Fischer, W. Biltz, Z. anorg. Chem. 1927, 166, 290; *ibid.* 1928, 176, 81.
191. R. Brunner, Z. Elektrochem. 1932, 38, 55.
192. A. Sieverts, Z. phys. Chem. 1907, 60, 129.
193. M. Weinstein, J. F. Elliott, Trans. Met. Soc. AIME 1963, 227, 382.
194. J. Fischer, Z. anorg. allg. Chem. 1934, 219, 1.
195. O. Ruff, B. Berfdahl, Z. anorg. allg. Chem. 1919, 106, 76.
196. W. Fischer, O. Rahlfs, Z. anorg. allg. Chem. 1932, 205, 1.
197. W. Leitgeb, Z. anorg. allg. Chem. 1931, 202, 305.
198. G. Gattow, A. Schneider, Agnew. Chem. 1959, 71, 189.
199. E. Bauer, R. Brunner, Helv. chim. acta 1934, 17, 958.
200. J. L. Barton, H. Bloom, J. Phys. Chem. 1956, 60, 1413; 1959, 63, 1785.
201. C. B. Alcock, G. W. Hooper, Proc. Roy. Soc. (A) 1960, 254, 551.
202. U. Mertens, J. Phys. Chem. 1959, 63, 443.
203. H. von Wartenberg, Z. Elektrochem. 1913, 19, 482.
204. K. Jellinek, G. A. Rosner, Z. physik. Chem. (A) 1929, 143, 51; 1931, 152, 67.
205. A. Schneider, E. K. Stoll, Z. Elektrochem. 1941, 47, 519.
206. W. Fischer, R. Gewehr, Z. anorg. allg. Chem. 1932, 209, 17.
207. J. P. Morris, G. R. Zellars, J. Metals 1956, 8, 1086.
208. J. B. Bookey, J. Iron Steel Inst. 1952, 172, 61.
209. J. A. Kitchener, S. Ignatowicz, Trans. Faraday Soc. 1951, 47, 1278.
210. H. Schäfer, A. Tebben, Z. anorg. allg. Chem. 1960, 304, 317.
211. A. Scheider, U. Esch, Z. Elektrochem. 1943, 49, 55.
212. R. Schenck, Z. anorg. Chem. 1927, 164, 145.  
R. Schenck, F. Kurzen, H. Wesselkock, Z. anorg. Chem. 1931, 203, 159.
213. R. Scheck, K. Meyer, K. Mayer, Z. anorg. Chem. 1939, 243, 17, 259.
214. P. H. Emmett, S. B. Hendricks, S. Brunauer, J. Amer. Chem. Soc. 1930, 52, 1456.
215. E. D. Eastman, R. M. Evans, J. Amer. Chem. Soc. 1924, 46, 888.
216. P. H. Emmett, J. F. Shultz, J. Amer. Chem. Soc. 1929, 51, 3249.
217. Z. Shibata, H. Kitagawa, J. Fac. Sci. Hokk. Univ. Ser. 111, 1938, 2, 223.
218. E. Whalley, J. Chem. Phys. 1951, 19, 509.
219. O. Kubaschewski, O. von Goldbeck, Trans. Faraday Soc. 1949, 45, p. 946.
220. R. N. Pease, R. S. Cook, J. Amer. Chem. Soc. 1926, 48, 1199.
221. N. A. Gokcen, J. Chipman, J. Metals, 1952, 4, 171.
222. M. N. Dastur, N. A. Gokcen, J. Metals, 1949, 1, 665.
223. A. McLean, High Temp.—High Press. 1974, 6, 21.
224. H. von Wartenberg, S. Aoyama, Z. Elektrochem. 1927, 33, 144.
225. G. Grube, M. Flad, Z. Elektrochem. 1939, 45, 835.  
G. Grube, K. Ratsch, Z. Elektrochem. 1939, 45, 838.
226. G. Grube, M. Flad, Z. Elektrochem. 1942, 48, 377.
227. P. Chiche, Ann. Chimie, 1952, 7, 361.
228. H. Pélabon, Ann. Chi. Phys. (7) 1902, 25, 365.
229. F. G. Keyes, W. A. Felsing, J. Amer. Chem. Soc. 1920, 42, 246.
230. M. Watanabe, Sci. Rep. Tôhoku Univ. 1933, 22, 407, 902.
231. R. Schenck, P. von der Forst, Z. anorg. allg. Chem. 1939, 241, 145.
232. C. W. Sherman, H. I. Elvander, J. Chipman, J. Metals 1950, 2, 334; 1952, 4, 597.
233. T. Rosenqvist, J. Metals 1949, 1, 451.
234. A. H. Jouinaux, Compt. rend. 1899, 129, 283; 1901, 132, 1270; 1903, 136, 1006.

235. F. Ischikawa, M. Watanabe, Sci. Rep. Tôhoku Univ. 1933, 22, 393.
236. K. Jellinek, K. Uhloht, Z. anorg. Chem. 1926, 151, 157.
237. K. Jellinek, K. Uhloht, Z. physik. Chem. 1926, 119, 161.
238. K. Jellinek, A. Rudat, Z. anorg. allg. Chem. 1928, 175, 281.
239. K. Schwerdtfeger, R. T. Turkdogan, in Physicochemical Measurements in Metals Research (A. Rapp., ed.), Interscience, 1970, 1, 321.
240. E. W. Dewing, F. D. Richardson, Trans. Faraday Soc. 1959, 55, 611.
241. H. H. Kellogg, Trans. Met. Soc. AIME. 1964, 230, 1622.
242. T. R. Ingraham, H. H. Kellogg, Trans. Met. Soc. AIME 1963 227, 1419.
243. M. Knudsen, Ann. Physik. 1909, 28, 75; 1909, 29, 179.
244. I. Langmuir, Phys. Rev. (2) 1913, 2, 329.
245. A. W. Searcy, R. D. Freeman, J. Chem. Phys. 1954, 22, 762.
246. E. A. Gulbransen, K. F. Andrew, Trans. Elektrochem. Soc. 1942, 81, 327.
247. O. Kubaschewski, T. G. Chart, J. Chem. Thermodyn. 1974, 6, 467.
248. H. M. Schadel, C. E. Birchenall, J. Metals. 1950, 2, 1134.  
H. M. Schadel, G. Derge, C. E. Birchenall, J. Metals 1950, 2, 1282.
249. O. Kubaschewski, G. Heymer, Acta met. 1960, 8, 416.  
O. Kubaschewski, G. Heymer, W. A. Dench, Z. Elektrochem. 1960, 64, 801.
250. P. Feschotte, O. Kubaschewski, Trans. Faraday Soc. 1964 60, 1941.
251. J. W. Ward, R. N. R. Mulford, M. Kahn, J. Chem. Phys. 1967, 47, 1710.
252. J. W. Ward, R. N. R. Mulford, R. L. Bivins, J. Chem. Phys. 1967, 47, 1718.
253. E. K. Storms, High Temp. Sci. 1969, 1, 456.
254. J. Berkowitz, W. A. Chupka, Trans. NY Acad. Sci. 1960, 79, 1073.
255. A. Kant, J. chem. Phys. 1966, 44, 2450.
256. G. R. Belton, R. J. Fruehan, J. Phys. Chem. 1967, 71, 1403.
257. A. Neckel, S. Wagner, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 1969, 73, 210.
258. G. Sodeck, P. Etner, A. Neckel, High Temp. Sci. 1970, 2, 311.
259. C. B. Alcock, R. Sridhar, R. C. Svedberg, J. Chem. Thermodyn. 1970, 2, 255.  
M. Carbonel, C. Bergman, M. Laffite, Thermochimie, Colloques Internationaux du CNRS 1972, No. 201, 311.
260. J. P. Hager, S. M. Howard, J. H. Jones, Met. Trans. 1973, 4, 2383.
261. F. E. Stafford, High Temp.—High Press. 1971, 3, 213.
262. A. L. Marshall, R. W. Dornte, F. J. Norton, J. Amer. Chem. Soc. 1937, 59, 1161.
263. E. A. Gulbransen, K. F. Andrew, J. Elektrochem. Soc. 1950, 97, 383.
264. L. H. Dreger, J. L. Margrave, J. Phys. Chem. 1960, 64, 1323.
265. R. P. Burns, J. Chem. Phys. 1966, 44, 3307.
266. E. K. Rideal, R. Littlewood, Trans. Faraday Soc. 1956, 52, 1598.
267. E. G. Wolff, C. B. Alcock, Trans. Brit. Ceram. Soc. 1962, 61, 667.
268. P. Gross, C. S. Campbell, P. J. C. Kent, D. Levi, Disc. Faraday Soc. No. 4. 1948, 206.
269. C. B. Alcock, P. Grievenson, J. Inst. Metals. 1962, 90, 304.
270. W. H. Rodebush, A. O. Dixon, Phys. Rev. 1925, 26, 85.
271. W. Leirgebel., Z. anorg. allg. Chemie 1922, 202, 305.
272. K. C. Mills, K. Kinoshita, J. Chem. Thermodynamics 1973, 5, 129.
273. K. C. Mills, K. Kinoshita, P. Grievenson, J. Chem. Thermodynamics 1972, 4, 581.
274. G. R. Zellars, S. L. Payner, J. P. Morris, R. L. Kipp. Trans. AIME 1959, 215, 181.
275. R. Speiser, A. J. Jacobs, J. W. Spretnak, Trans. AIME 1959, 215, 185.
276. M. Volmer, Z. physik. Chem., Bodenstein Festb. 1931, 863.
277. J. N. Pratt, A. T. Aldred, J. Sci. Instrum. 1959, 36, 465.
278. D. L. Hildenbrand, W. F. Hall, J. Phys. Chem. 1962, 66, 754.
279. A. W. Searcy, R. D. Freeman, J. Amer. Chem. Soc. 1955, 76, 5229.
280. M. Peleg, C. B. Alcock, J. Sci. Instrum. 1966, 43, 558.
281. K. Kivkkola, C. Wagner, J. Elektrochem. Soc. 1957, 104, 379.
282. H. Schimalzried, Z. Elektrochem. 1962, 66, 572.
283. B. C. Steele, C. B. Alcock, Trans. AIME 1965, 233, 1359.

284. R. A. Rapp, D. A. Shores, *Physicochemical Measurements in Metals Research* (R. A. Rapp, ed.), Interscience, 1970, 2, 123.
285. K. T. Jacob, C. B. Alcock, *Met. Trans. B.* 1975, 6, 215.
286. G. G. Charette, S. N. Flengas, *J. Elektrochem. Soc.* 1968, 115, 796.
287. R. A. Rapp, *Trans. AIME* 1963, 227, 371.
288. W. A. Dench, O. Kubaschewski, *High Temp—High Press.* 1969, 1, 357.
289. F. E. Rizzo, R. E. Bidwell, D. F. Frank, *Trans. AIME* 1967, 239, 593.
290. W. A. Fischer, *Z. Naturforsch.* 1967, 22A, 1575.
291. K. Goto, T. Ito, M. Someno, *Trans. AIME* 1969, 245, 1662.
292. R. J. Ruka, J. E. Baurle, L. Dykstra, *J. Elektrochem. Soc.* 1968, 115, 497.
293. N. Cusack, P. Kendall, *Proc. Phys. Soc. (London)* 1958, 72, 898.
294. R. A. Rapp, F. Maak, *Acta met.* 1962, 10, 63.
295. Т. Н. Рыжухина, А. В. Прошина, *ЖФХ*, 1962, т. 36, с. 333.
296. A. Kubik, C. B. Alcock, *Metal Sci. J.* 1967, 1, 19.
297. Y. D. Tretyakov, R. A. Rapp, *Trans. AIME* 1969, 242, 1235.
298. S. Zador, C. B. Alcock, *J. Chem. Thermodyn.* 1970, 2, 9.
299. F. Haber, A. Moser, *Z. Elektrochem.* 1905, 11, 593.
300. C. B. Alcock, J. C. Chan, *Can. Met. Quart.* 1972, 11, 559.
301. A. W. Smith, F. W. Meszaros, C. D. Amata, *J. Amer. Ceram. Soc.* 1965, 49, 240.
302. H. R. Larson, J. F. Elliot, *Trans. AIME* 1967, 239, 1713.
303. C. B. Alcock, T. N. Belford, *Trans. Faraday Soc.* 1964, 60, 822.
304. C. Gatellier, M. Olette, *C. r. Acad. Sci.* 1968, 266, 1133.
305. R. J. Fruehan, L. J. Martonik, E. T. Turkdogan, *Trans. AIME* 1967, 239, 1276.
306. G. G. Charette, S. N. Flengas, *Can. Met. Quart.* 1968, 7, 191.
307. M. L. Kapoor, M. G. Froberg, *Arch. Eisenhüttenw.* 1971, 42, 5.
308. Z. Kozuka, C. S. Samis, *Met. Trans.* 1970, 1, 871.
309. Y. Matsushita, K. Goto, *Testu—to—Hagane (overseas)* 1964, 4, 128.
310. R. W. Ure, *J. Chem. Phys.* 1957, 26, 1363.
311. Т. Н. Резухина, Т. Ф. Сислова, Л. И. Голоконова, Е. Г. Ипполитов (Т. Н. Рыжухина, Т. Ф. Сислова, Л. И. Голоконова, Е. Г. Ипполитов), *J. Chem. Thermodyn.* 1974, 6, 883.
312. H. Kleykamp, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 1969, 73, 354.
313. M. Kanno, *J. Nucl. Mat.* 1974, 51, 24.
314. J. J. Egan, *J. Phys. Chem.* 1964, 68, 978.
315. S. Aronson, *Compounds of Interest in Nuclear Reactor Technology*, 1964, AIME Special Report No. 13, 247.
316. S. Aronson, A. Auskern, *Thermodynamics*, Vol. I, 1966, IAEA, Vienna, p. 165.
317. Т. Н. Резухина, В. С. Рокатов (Т. Н. Рыжухина, В. С. Покареев), *J. Chem. Thermodyn.* 1971, 3, 369.
318. M. S. Whittingham, R. A. Huggins, *J. Chem. Phys.* 1971, 54, 414.
319. T. L. Francis, F. E. Phelps, G. Maczura, *Bull. Amer. Ceram. Soc.* 1971, 54, 414.
320. B. V. Joglekar, P. S. Nicholson, W. W. Smeltzer, *Can. Met. Quart.* 1973, 12, 155.
321. I. Wynne—Jones, L. J. Miles, *Proc. Brit. Ceram. Soc.* 1971, 19, 161.
322. D. J. Fray, B. Savory, *J. Chem. Thermodyn.* 1975, 7, 485.
323. K. Hauffe, A. L. Vierk, *Z. Elektrochem.* 1949, 53, 151.
324. T. W. Dakin, D. T. Ewing, *J. Amer. Chem. Soc.* 1940, 62, 2280.
325. R. G. Bates, *J. Amer. Chem. Soc.* 1939, 61, 1040.
326. T. W. Richards, G. S. Forbes, *Publ. Carnegie Inst. No. 56 and Z. phys. Chem.* 1907, 58, 683.
327. N. Elliot, D. M. Yost, *J. Amer. Chem. Soc.* 1934, 56, 1057, 2797.
328. R. Müller, H. Kumpfmüller, E. Pinter, B. von Seebach, *Monatsh. Chem.* 1933, 63, 317.
329. T. W. Richards, C. P. Smyth, *J. Amer. Chem. Soc.* 1922, 44, 524.  
C. Wagner, G. Engelhardt, *Z. phys. Chem. (A)* 1932, 159, 241.
330. H. Seltz, *Trans. Elektrochem. Soc.* 1940, 77, 233.

331. R. W. Millar, J. Amer. Chem. Soc. 1927, 49, 3003.
- 331a. J. F. Elliot, J. Chipman, Trans. Faraday Soc. 1951, 47, 139.
332. G. N. Lewis, F. G. Keyes, J. Amer. Chem. Soc. 1912, 34, 119.  
G. N. Lewis, C. A. Kraus, J. Amer. Chem. Soc. 1910, 32, 1459.
333. K. Hauße, Z. Elektrochem. 1940, 46, 348.
334. E. Warburg, Wied. Ann. Phys. 1884, 21, 622.
335. A. L. Vierk, Z. Elektrochem. 1950, 54, 436.
336. T. W. Richards, J. B. Conant, J. Amer. Soc. 1922, 44, 601.
337. A. Olander, Z. Metalk. 1937, 29, 361.
338. F. Weibke, U. von Quart, Z. Elektrochem. 1930, 45, 715.
339. F. Weibke, H. Matthes, Z. Elektrochem. 1941, 47, 421.
340. A. Wachter, J. Amer. Chem. Soc. 1932, 54, 4609.
341. O. Kubaschewski, Z. Elektrochem. 1936, 42, 5.
342. R. Lorenz, H. Velde, Z. anorg. Chem. 1929, 183, 81.
343. G. Grube, E. A. Rau, Z. Elektrochem. 1934, 40, 352.
344. F. Oppenheimer, Z. anorg. Chem. 1930, 189, 297.
345. B. A. Rose, G. J. Davis, H. J. Ellingham, Disc. Faraday Soc. 1948, No. 4, 154.
346. F. Weibke, I. Efinger, Z. Elektrochem. 1940, 46, 61.
347. C. Wagner, A. Werner, J. Elektrochem. Soc. 1963, 110, 326.
348. JANAF Thermochemical Tables, US Dept. of Commerce, National Bureau of Standards, 1965—8.
349. H. H. Kellogg, Proc. Ist. Cong. on Thermodynamic Properties of Materials (1967) (G. R. Fitterer, ed) University of Pittsburg, p. 357.
350. O. Kubaschewski, H. Ünal, High Temp.—High Press 1977, 9, 361.
351. K. K. Kelley, US Bureau of Mines, Bull. No. 371, 1934.
352. P. Schübel, Z. anorg. Chem. 1914, 87, 81.
353. R. Mezaki, E. W. Tilleuz, D. W. Barnes, J. L. Margrave, Thermodynamics of Nuclear Materials, 1962. Proc. IAEA Symposium Vienna. p. 775.
354. F. Förster, G. Tschendtke, Z. Metallkunde 1940, 32, 191.
355. G. Tammann, Z. Physik. Chem. 1913, 85, 273.
356. O. Kubaschewski, Z. Elektrochem. 1941, 47, 475.  
O. Kubaschewski, Z. physik. Chem. 1943, 192, 292.
357. O. Kubaschewski, F. Weibke, Z. Metallkunde. 1938, 30, 325.
358. I. Johnson. Cpds. of Interest Nucl. Reactor Tech., Met. Soc. AIME 1964, p. 171.
359. W. M. Latimer, J. Amer. Chem. Soc. 1951, 73, 1480.
360. K. K. Kelley, US Bureau of Mines, Bull. No. 350, 1932.
361. O. Kubaschewski, High Temp.—High Press. 1972, 4, 1.
362. F. D. Richardson, J. Iron Steel Inst. 1949, 163, 382.
363. W. L. Worrell, J. Phys. Chem. 1960, 68, 954.
364. F. Gronvold, E. F. Westrum, Inorg. Chem. 1962, 1, 36.
365. C. Kröger, Z. anorg. Chem. 1934, 218, 396.
366. R. Sæe, J. Chim. Phys. 1945, 42, 45.
367. F. Trombe, Comptes Rend. 1944, 218, 457.
368. A. Ф. Канусти́нский, Изв. АН СССР, ОХН, 1948, т. 568, с. 539.
369. W. Gordon, W. J. O. Thomas, J. Chem. Phys. 1956, 24, 439.
370. L. Brewer, L. A. Bromley, P. W. Gilles, N. L. Lofgren, Nat. Nucl. Sci. Div. 1U. 1949, 19B, 76.
371. O. Kubaschewski, Z. Elektrochem. 1941, 47, 623.
372. T. W. Richards, Z. physik. Chem. 1902, 40, 597; 1904, 49, 15.
373. O. Kubaschewski, Z. Elektrochem. 1941, 47, 623.
374. O. Kubaschewski, Metal Chemistry, NPL Symposium No. 9, 1958, HMSO, 1959, paper 3C.
375. O. Kubaschewski, G. Heymer, Trans Faraday Soc. 1960, 56, 473.
376. A. Schneider, G. Heymer, Metal Chemistry, NPL Symposium No. 9, 1958, HMSO, 1959, paper 4A.
377. C. B. Alcock, J. B. Cornish, P. Grieseson, Thermodynamics, Proc. IAEA Symposium, Vienna, 1966, 1, 211.
378. R. Waller, Z. Metallkund 1921, 13, 225.

379. G. Masing, *Z. anorg. Chem.* 1090, 62, 265.  
 380. O. Kubaschewski, Неопубликованная работа.  
 381. G. Tammann, H. von Samson—Himmelstjerna, *Z. anorg. Chem.* 1934, 216, 288.  
 382. T. G. Chart, O. Kubaschewski, Metallurgical Chemistry, Proc. Symp. Brunel Univ. and NPL Symposium, 1971, HMSO, 1972, p. 567.  
 383. M. H. Rand, O. Kubaschewski, The Thermochemical Properties of Uranium Compounds, Oliver and Boyd, Edinburgh, 1963.  
 384. J. Harper, A. E. Williams, Extraction and Refining of the Rarer Metals *Inst. Min. Metall.* 1957, p. 143.  
 385. H. H. Kellogg, *Trans. AIME* 1950, 188, 862.  
 386. C. F. Goodeve, *Disc. Faraday Soc.* 1948, 4, 9.  
 387. A. Schneider, E. Hesse, *Z. Elektrochem.* 1940, 46, 279.  
 387a. A. Schneider, *Met. u. Erz.* 1942, 39, 272, 292.  
 387b. F. Ritter, G. Jaekel, *Chem. Technologie (Ed. K. Winnaker, L. Küchler)* C. Hansen: München, 1961, 6, 106.  
 388. A. Schneider, H. Ebert, *Z. Metallk.* 1950, 41, 208.  
 389. L. M. Pidgeon, J. A. King, *Disc. Faraday Soc.* 1948, 4, 197.  
 390. J. Chipman, *J. Amer. Chem. Soc.* 1961, 83, 1762.  
 391. C. B. Alcock, J. H. E. Jeffes, *Trans. Inst. Metall.* 1967, 76, 246.  
 392. J. H. E. Jeffes, C. B. Alcock, *J. Materials Science* 1968, 3, 635.  
 393. N. C. Tombs, A. J. E. Welch, *J. Iron Steel Inst.* 1952, 172, 69.  
 394. G. Grube, H. Speidel, *Z. Elektrochem.* 1949, 53, 339, 541.  
 395. H. F. Ramsdell, F. D. Richardson, *Trans. Met. Soc. AIME* 1961, 221, 1021.  
 396. H. Schäfer, R. Hörnle, *Z. anorg. allg. Chem.* 1950, 263, 261.  
 397. O. Kubaschewski, T. G. Chart, *J. Chem. Thermodyn.* 1974, 6, 467.  
 398. П. В. Гельд, М. И. Кохнев, *ЖПХ*, 1948, т. 21, с. 1249.  
 399. H. von Warlenberg, *Z. Elektrochem.* 1949, 53, 343.  
 400. E. Zintl, *Z. anorg. allg. Chem.* 1940, 245, 1.  
 401. K. Hack, *Diplomarbeit*, 1976. Lehrstuhl für theoretische Hüttenkunde, Tech. Hochschule, Aachen.  
 402. O. Kubaschewski, L. E. H. Stuart, *J. Chem. Eng. Data*, 1967, 12, 418.  
 403. M. B. Panish, et al., *J. Phys. Chem.* 1958, 62, 980.  
 404. G. R. Fitterer, L. A. Pugliese, *Met. Trans.* 1970, 1, 1937.  
 405. F. N. Mazadarany, R. D. Pehlke, *Met. Trans.* 1973, 4, 2037.  
 406. E. L. Flores—Magon, M. Vikram Rao, *Met. Trans.* 1971, 2, 2471.  
 407. G. Grube, M. Flad, *Z. Elektrochem.* 1942, 48, 377.  
 408. R. J. Fruehan, *Trans. Met. Soc. AIME.* 1968, 242, 2007.  
 409. S. W. Gilby, G. R. St. Pierre, *Trans. Met. Soc. AIME* 1969, 245, 1749.  
 410. O. Kubaschewski, T. G. Chart, *J. Inst. Metals* 1965, 93, 329.  
 411. R. O. Williams, *Trans. Met. Soc. AIME* 1958, 212, 497.  
 412. A. F. Cook, F. W. Jones, *J. Iron Steel Inst.* 1943, 148, 217.  
 413. L. Kaufman, H. Bernstein, *Computer Calculation of Phase Diagrams*, Academic Press, N. Y. 1970.  
 414. I. Ansara, Metallurgical Chemistry, Proc. Sympos. Brunel Univ. and NPL, 1971, HMSO, 1972, p. 403.  
 415. O. Kubaschewski, J. F. Counsell, *Monatsh. Chemie* 1971, 102, 1724.  
 416. E. Raub, G. Wörwag, *Z. Metallkunde* 1955, 46, 513.  
 417. J. F. Counsell, E. B. Lees, P. J. Spencer, Metallurgical Chemistry, Proc. Sympos. Brunel Univ. and NPL, 1971, HMSO, 1972, p. 451.  
 418. G. F. Counsell, E. B. Lees, P. J. Spencer, *Metal. Sci. J.* 1971, 5, 210.  
 419. G. R. Fitterer, Proc. Open Hearth Conf. Pittsburg, 1957, 40, 281.  
 419a. O. Repetylo, M. Olette, P. Kozakevitch, *J. Metals.* 1967 (May), p. 45.  
 419b. F. Foerster, H. Richter, *Radex Rundschau* 1969 (2), p. 518.  
 420. B. E. Hopkins, *Metall. Rev.* 1956, 1, 117.  
 421. O. Kubaschewski, J. A. Catterall, *Thermochemical Data of Alloys*, Pergamon Press, 1956.  
 422. H. A. Sloman, T. E. Rooney, *J. Iron Steel Inst.* 1943, 148, 327.  
 423. B. E. Hopkins, G. C. Jenkins, H. E. Stone, *J. Iron Steel Inst.* 168, 377.  
 424. W. P. Press, *J. Iron Steel Inst.* 1958, 188, 351.

425. E. W. Washburn, E. N. Bunting, Bur. Stand. J. Res. 1934, 12, 239.
426. D. T. Tererson, R. Kontrimas, J. Phys. Chem. 1960, 64, 362.
427. F. D. Richardson, W. E. Dennis, J. Iron Steel Inst. 1953, 175, 257.
428. W. A. Krivsky, Met. Trans. 1973, 4, 1439.
429. O. Nyquist, K. W. K. Lange, J. Chipman, Trans. Met. Soc. AIME 1962, 224, 714.
430. F. Adcock, J. Iron Steel Inst. 1937, No. 1, 281.
431. J. C. Chan, C. B. Alcock, K. T. Jacob, Can. Met. Quart. 1973, 12, 439.
432. W. A. Fischer, A. Hoffmann, Arch. Eisenhüttenw. 1958, 29, 339.
433. O. Kubaschewski, Z. Elektrochem. 1943, 49, 446.
434. O. Kubaschewski, O. von Goldbeck, J. Inst. Metals 1949, 76, 255.
435. J. Moreau, Compt. Rend. 1953, 236, 85.
436. A. Rahmel, Z. Elektrochem. 1962, v. 66, p. 363.

#### К главе V и Приложениям

1. G. B. Adams, H. L. Johnston, E. C. Kerr,  $C_p$ : Ga,  $Ga_2O_3$  (15—300 K), J. Amer. Chem. Soc. 1952, 744, 784, 4788.
2. K. M. Alexander, F. Fairbrother, Vapour pressures of  $TaCl_5$ ,  $TaBr_5$ ,  $TaI_5$ ,  $NbCl_5$ ,  $NbBr_5$ , J. Chem. Soc. 1949, 2472, 223.
3. T. L. Allen, Vapour pressure of  $CrI_3$  (943—1054 K), J. Amer. Chem. Soc. 1956, 78, 5476.
4. N. P. Allen, O. Kubaschewski, O. von Goldbeck, Thermodynamics of the V—O system, J. Elektrochem. Soc. 1951, 98, 417.
5. R. L. Altman, Free energy of the reactions:  $[MgO] = (MgO)$ ;  $[MgO] = (Mg) + \frac{1}{2}(O_2)$ ;  $4[MgO] + 2Al = /MgAl_2O_4/ + (Mg)$ , J. Phys. Chem. 1963, 67, 366.
6. H. C. Andersen, L. H. Belz, Vapour pressures of  $Bi_3$  and  $SiI_4$ , J. Amer. Chem. Soc. 1953, 75, 4828.
7. J. S. Anderson, Vapour pressure of In, J. Chem. Soc. 1943, 141.
8. J. S. Anderson, Non—stoichiometric compounds, Ann. Rep. Chem. Soc. 1946, 43, 104.
9. L. D. Armstrong, H. Grayson—Smith,  $C_p$  of Mn, Co and Cr, Can. J. Res. 1950, 28, 51.
10. R. F. Barrow, A. D. Gaunt, Ultra—violet absorption spectra of gaseous alkali fluorides, Proc. Roy. Soc. (A) 1953, 219, 120.
11. T. W. Bauer, H. L. Johnston, E. C. Kerr,  $C_p$  (16—335 K) of LiOH and  $LiOH \cdot H_2O$ , J. Amer. Chem. Soc. 1950, 72, 4740.
12. A. Baur, A. Lecocq,  $\Delta G$  (dissociation):  $Be(OH)_2$ , Compt. rend. 1963, 257, 1445.
13. C. E. Birchenall, C. H. Cheng, Vapour pressures of Zn and Cd over Zn—Ag and Cd—Ag alloys, J. Metals 1949, 1, 428.
14. H. Blattner, W. Känzig, W. Merz, Properties of  $BaTiO_3$ , Helv. Phys. Acta 1949, 22, 35.
15. J. M. Blocher, I. E. Campbell, Vapour pressures of  $TiI_4$  and Ti, J. Amer. Chem. Soc. 1947, 69, 2100; 1949, 71, 4040.
16. J. O. Blomeke, W. T. Ziegler, Heat contents (30—900 °C) of  $La_2O_3$ ,  $Nd_2O_3$  and  $Pr_6O_{11}$ , J. Amer. Chem. Soc. 1951, 73, 5099.
17. L. Bochirol,  $C_p$ :  $NiO \cdot Fe_2O_3$ ,  $CoO \cdot Fe_2O_3$  and  $ZnO \cdot Fe_2O_3$ , Compt. rend. 1951, 232, 1473.
18. H. Bommer, E. Hohmann,  $\Delta H$  (solution) of the rare earth metals, Z. anorg. allg. Chem. 1941, 248, 371.
19. R. S. Bradley, P. Volans, Vapour pressure of KCl (438—597 °C), Proc. Roy. Soc. 1953, 217, 508.
20. H. Bloom, J. O'M. Bockris, N. E. Richards, R. G. Taylor, Vapour pressure measurements: AgCl, AgBr,  $CdBr_2$ ,  $CdI_2$ , NaBr,  $PbBr_2$ ,  $ZnCl_2$ ,  $ZnBr_2$ , J. Amer. Chem. Soc. 1958, 80, 2044.
21. H. Braune, S. Peter, V. Neveling, Dissociation of sulphur vapour, Z. Naturforsch. 1951, 6a, 32.

22. *L. Brewer*, Critical review of the thermochemical properties of the metal oxides, *Chem. Rev.* 1953, 52, 1.
23. *L. Brewer*, Review of thermochemical properties of the elements, *Natl. Nuclear Sci. Ser., Div. IV.* 19B, p. 13.
24. *L. Brewer*, Critical review of the thermochemical properties of the common gases, *ibid.* p. 60.
25. *L. Brewer*, Critical review of the fusion and evaporation data of metal halides, *ibid.* p. 193.
26. *L. Brewer, L. A. Bromley, P. W. Gilles, N. L. Lofgren*, Critical review of the thermochemical properties of nitrides, carbides and sulphides, *ibid.* p. 40.
27. *L. Brewer, L. A. Bromley, P. W. Gilles, N. L. Lofgren*, Critical review of the thermochemical properties of metal halides, *ibid.* p. 76.
28. *L. S. Brooks*, Vapour pressures of Se and Te. Equilibrium:  $2\text{Cu} + (\text{H}_2\text{S}) = \text{Cu}_2\text{S} + (\text{H}_2)$ , *J. Amer. Chem. Soc.* 1952, 74, 227; 1953, 75, 2471.
29. *T. M. Buck, W. E. Wallace, R. M. Rulon*,  $\Delta H$  (solution in  $\text{HCl}\cdot\text{aq}$ ) of  $\text{Mg}-\text{Cd}$  alloys, *J. Amer. Chem. Soc.* 1952, 74, 136.
30. *R. H. Busey, W. F. Giaque*,  $C_p$  (15—330 K) of  $\text{NiCl}_2$  and  $\text{Hg}$ ; equilibrium:  $\text{NiCl}_2 + (\text{H}_2) = \text{Ni} + 2(\text{HCl})$ , *J. Amer. Chem. Soc.*, 1952, 74, 443; 1953, 75, 806, 1791.
31. *K. H. Butler, O. Maass*, Properties of  $\text{H}_2\text{S}_2$ , *J. Amer. Chem. Soc.* 1930, 52, 2184.
32. *A. D. Gaunt, R. F. Barrow*,  $\Delta H$  (solution) of  $\text{TlF}$ , *Trans. Faraday Soc.* 1950, 46, 154.
33. *W. J. Childs, J. E. Cline, W. M. Kisner, J. Wulff*, Vapour pressure of  $\text{MoCl}_5$ , *Trans. Amer. Soc. Metals.* 1951, 43, 105.
34. *J. Chipman*, Activities in liquid metallic solutions, *Disc. Faraday Soc.* 1948, No. 4, 23.
35. *H. C. Clark, H. J. Emeleus*, Vapour pressure of  $\text{VF}_5$ , *J. Chem. Soc.* 1957, 2119.
36. *K. Clusius, J. Goldmann, A. Perlick*,  $C_p$  (10—270 K):  $\text{LiF}$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{KBr}$ ,  $\text{KI}$ ,  $\text{RbBr}$ ,  $\text{RbI}$ , *Z. Naturforsch.* 1949, 4a, 424.
37. *K. Clusius, L. Schachinger*,  $C_p$  of  $\text{Pd}$ ,  $\text{In}$  and  $\text{Co}$  at low temperatures, *Z. Naturforsch.* 1947, 2a, 90.
38. *G. E. Cogin, Kimball*, Vapour pressures of solid  $\text{NaBr}$ ,  $\text{NaI}$ ,  $\text{KI}$ ,  $\text{CsCl}$ ,  $\text{CsBr}$  and  $\text{CsI}$ , *J. Chem. Phys.* 1948, 16, 1035.
39. *C. B. Cooper*, Heat capacities of  $\text{KBr}$  and  $\text{KI}$  (300—700 K), *J. Chem. Phys.* 1953, v. 21, p. 777.
40. *L. A. Cosgrove, P. E. Snyder*, Heat contents (25—1100 °C) of  $\text{MoO}_3$ ;  $\Delta H$  (combustion) of  $\text{Be}$ , *J. Amer. Chem. Soc.* 1953, 75, 1227, 3102.
41. *J. P. Coughlin*, Heat contents:  $\text{MnS}$  (25—1530 °C),  $\text{FeS}$  (25—1230 °C),  $\text{FeS}_2$  (25—730 °C);  $\text{NiCl}_2$  (25—1260 °C), *J. Amer. Chem. Soc.* 1950, v. 72, p. 5445; 1951, 73, 5314.
42. *J. P. Coughlin, E. G. King, K. R. Bonnickson*, Heat contents (25—1530 °C):  $\text{Fe}$  oxides, *J. Amer. Chem. Soc.* 1951, 73, 3891.
43. *J. P. Coughlin, R. L. Orr*, Heat contents (25—1530 °C):  $\text{BaTiO}_3$ ,  $\text{SrTiO}_3$ ,  $\text{Ba}_2\text{TiO}_7$ , *J. Amer. Chem. Soc.* 1953, 75, 530.
44. *F. S. Dainton, H. M. Kimberley*, Vapour pressure of white phosphorus, *Trans. Faraday Soc.* 1950, 46, 912.
45. *L. S. Darken, R. W. Gurry*, Thermodynamics of the system  $\text{Fe}-\text{O}$ , *J. Amer. Chem. Soc.* 1945, 67, 1398; 1946, 68, 798.
46. *T. M. Dauphinais*, Vapour pressure of  $\text{Hg}$ , *J. Chem. Phys.* 1951, 19, 389.
47. *W. de Sorbo*,  $C_s$  (15—300 K) of  $\text{Se}$ , *cryst.*, *J. Chem. Phys.* 1953, 21, 1144.
48. *W. E. Dilmars, H. L. Johnston*,  $\Delta G$  (formation) of  $\text{LiOH}$ , *J. Amer. Chem. Soc.* 1953, 75, 1791.
49. *H. A. Doerner*, Equilibria involving  $\text{Cr}$  chlorides, *US Bur. Mines, Techn. Paper No. 577*, 1937.
50. *P. E. Douglas*, Vapour pressure of  $\text{Ca}$ , *Proc. Phys. Soc.* 1954, 67, 783.
51. *J. W. Edwards, H. L. Johnston, P. E. Blackburn*, Vapour pressures of  $\text{Ta}$ ,  $\text{V}$  and  $\text{Mo}$ , *J. Amer. Chem. Soc.* 1951, 73, 4727; 1952, 74, 1539.



52. J. W. Edwards, H. L. Johnston, W. E. Ditmars, Vapour pressures: Fe (1356—1519 K), Co (1363—1522 K); Ti (1587—1764 K), J. Amer. Chem. Soc. 1951, 73, 4729; 1953, 75, 2467.
53. W. Eggersgluess, A. G. Monroe, W. G. Parker,  $\Delta H$  (combustion) of boron, Trans. Faraday Soc. 1949, 45, 661.
54. E. P. Egan, Z. T. Wakefield,  $C_p$  (3—300 K):  $AlPO_4$ , J. Phys. Chem., 1960, 64, 1953.
55. E. P. Egan, Z. T. Wakefield,  $C_p$  (10—1700 K):  $Ca_2P_2O_7$ , J. Amer. Chem. Soc. 1957, 79, 558.
56. W. D. English, J. N. Dale, Vapour Pressure of  $Te_3F_{10}$ , J. Chem. Soc. 1953, 2498.
57. P. Enrlich, K. Peik, E. Koch,  $\Delta H$  (solution in aqueous acids); hydrides, halides and hydride halides of alkaline earth metals, Z. anorg. allg. Chem. 1953, 324, 113.
58. A. Eucken, Vapour pressures of metals—assessment, Metallwirtsch. 1936, 15, 63.
59. D. F. Evans, R. E. Richards,  $\Delta H$  (solution in NaOH·aq) of  $GeBr_3$ ,  $GeI_3$  and  $GeO_2$ , J. Chem. Soc. 1952, 1292.
60. M. W. Evans,  $\Delta H$  (formation) of Ce sulphides, Natl. Nuclear Energy Ser., Div. IV, 19B, 1950, p. 312.
61. L. Eyring, E. F. Westrum,  $\Delta H$  (solution in 6 N HCl) of Th,  $ThCl_4$  and  $Tb_2S_3$ , J. Amer. Chem. Soc. 1950, 72, 5555; 1953, 75, 4802.
62. W. Fischer in FIAT Report of German Science, 1939—1946, Inorganic Chemistry IV, p. 195.
63. H. Flood, J. F. Gorrison, R. Veimo, Vapour pressure of  $VOCl_3$ , J. Amer. Chem. Soc. 1937, 59, 2494.
64. W. T. Foley, P. A. Giguère,  $L_f$  of  $H_2O_2$ , Can. J. Chem. 1951, 29, 12.
65. H. Gabriel, C. Alvarez—Tostado,  $\Delta H$  (hydrolysis) of  $SiS_2$  and  $SiSe_2$ , J. Amer. Chem. Soc. 1952, 74, 262.
66. G. Gattow, A. Schneider,  $\Delta H$  (formation, direct): Cu — Se, Z. anorg. allg. Chem. 1956, 286, 296.
67. T. H. Geballe, W. F. Giauque,  $C_p$  (15—300 K) of Au, J. Amer. Chem. Soc. 1952, 74, 2368.
68. B. C. Gerstein, M. Griffel, et. al.,  $S_{298}$ : Ho, J. Chem. Phys. 1957, 27, 394.
69. Я. И. Герасимов, Е. В. Круглова, Н. Н. Розенблюм, ЖОХ, 1937, т. 7, с. 1520.
70. P. A. Giguère, Evaporation of spectroscopic data of  $H_2O_2$ , Can. J. Res. 1950, 28, 485.
71. P. W. Gilles, J. L. Margrave, Dissociation of  $F_2$ , J. Chem. Phys. 1953, 21, 381.
72. O. Glemser, H. Schröder,  $\Delta H$ :  $Mn_2O_7 = \alpha Mn_2O_3 + 2(O_2)$ , Z. anorg. allg. Chem. 1953, 271, 293.
73. N. A. Gokcen, Equilibrium:  $MoO_2 + 2(H_2) = Mo + 2(H_2O)$ , J. Metals, 1953, v. 5, 1019.
74. E. S. Greiner,  $L_f$  of Ge, J. Metals 1952, 4, 1044.
75. M. Griffel, R. E. Skochdopole,  $C_p$  (18—300 K): Th, J. Amer. Chem. Soc. 1953, 75, 5250.
76. P. Gross, C. Hayman, D. L. Levi,  $\Delta H$  (reaction)  $\frac{3}{2}PbF_2 + Al = AlF_3 + \frac{3}{2}Pb$  and  $PbF_3 + Mg = MgF_2 + Pb$ , Trans Faraday Soc. 1954, 50, 477.
77. P. Gross, C. S. Campbell, P. J. C. Kent, D. L. Levi, Equilibrium involving Al monohalides, Disc. Faraday Soc. 1948, No. 4, 206.
78. P. Gross, C. Hayman, D. L. Levi,  $\Delta H$  (formation):  $TiCl_4$ ,  $TiBr_3$ ,  $ZrCl_4$ , Trans. Faraday Soc. 1957, 53, 1285, 1601.
79. P. Gross, C. Hayman, D. L. Levi, G. L. Wilson,  $\Delta H_f$  (directly):  $NbCl_5$ ,  $TaCl_5$ ,  $NbBr_5$ ,  $TaBr_5$ , Trans. Faraday Soc. 1960, 56, 318; 1962, 58, 890.
80. H. Hahn, F. Burow,  $\Delta H$  (combustion): In — S, In — Se, In — Te, Ga — S, Ga — Se, Ga — Te, Angew. Chem. 1956, 68, 382.
81. H. Hahn, E. Gilbert, Properties of  $Ag_3N$ , Z. anorg. allg. Chem. 1949, 258, 77.
82. H. Hahn, A. Konrad,  $\Delta H$  (decomposition) of  $Ni_3N$ , Z. anorg. allg. Chem. 1951, 264, 181.

83. P. Herasymenko, Dissociation pressures: Ag — Cd, Acta Metallurg. 1956, 4, 1.
84. H. Herczog, L. M. Pidgeon, Equilibria involving Ti iodides, Can. J. Chem. 1956, 34, 1687.
85. H. N. Hersh, Vapour pressure of Cu, J. Amer. Chem. Soc. 1953, 75, 1529.
86. W. Hieber, E. Reindl, Vapour pressure and  $\Delta H$  (formation) of  $\text{SnCl}_4$ , Z. Elektrochem 1940, 46, 559.
87. W. Hieber, A. Woerner, Thermochemistry of the ferrous halides and their CO complexes, Z. Elektrochem. 1934, 40, 287.
88. E. Hohmann, H. Bommer, Heats of solution of the rare earth metals and their iodines, Z. anorg. allg. Chem. 1941, 248, 383.
89. R. B. Holden, R. Speiser, H. L. Johnston, Vapour pressure of Be (900—1280°C), J. Amer. Chem. Soc. 1948, 70, 3897.
90. C. E. Holley, E. J. Huber, E. H. Meierkord,  $\Delta H$  (combustion): In, J. Amer. Chem. Soc. 1952, 74, 1084.
91. S. Hoshimo, Transformations of CuBr, J. Phys. Soc. Japan 1952, 7, 560.
92. C. M. Hsiao, A. W. Schlechten, Apparent vapour pressures of several metal sulphides, J. Metals. 1952, 4, 65.
93. J. H. Hu, H. L. Johnston,  $C_p$  (15—300 K): CuBr, CuO, J. Amer. Chem. Soc. 1951, 73, 4550; 1952, 74, 4771; 1953, 75, 2471.
94. J. H. Hu, D. White, H. L. Johnston,  $\Delta S_{298}$  of HF, J. Amer. Chem. Soc. 1953, 75, 1232.
95. E. J. Huber, C. E. Holley,  $\Delta H$  (combustion): La, Ce, Nd, J. Amer. Chem. Soc. 1952, 74, 5530; 1953, 75, 3594, 5645.
96. E. J. Huber, C. E. Holley, E. H. Meierkord,  $\Delta H$  (combustion): U, Th, J. Amer. Chem. Soc. 1952, 74, 3406.
97. G. L. Humphrey,  $\Delta H$  (combustion): Ti oxides, TiN, TiC; Hf and HfN, J. Amer. Chem. Soc. 1951, 73, 1587, 2261; 1953, 75, 2806.
98. G. L. Humphrey, C. J. O'Brien,  $\Delta H$  (combustion) of Sn and SnO, J. Amer. Chem. Soc. 1953, 75, 2805.
99. R. Hultgren, R. L. Orr, P. D. Anderson, K. K. Kelley, Selected Values of Thermodynamic Properties of Metals and Alloys. J. Wiley: New York (1963).
100. J. L. Hyde, Concerning  $\text{PbBr}_2$ , J. Amer. Chem. Soc. 1951, 73, 1860.
101. F. Irrmann, Properties of Mg carbides, Helv. Chim. Acta, 1948, 31, 1584, 2263.
102. E. С. Ицкевич, Г. П. Стрелков, ЖФХ, 1960, т. 34, с. 1312.
103. H. H. G. Jellinek, Slag equilibria involving  $\text{BiF}_3$ , Trans. Faraday Soc. 1944, 40, 1.
104. H. L. Johnston, T. W. Bauer, Thermochemical data for  $\text{Li}_2\text{O}$  and  $\text{LiOH}$ , J. Amer. Chem. Soc. 1951, 73, 1119.
105. H. L. Johnston, H. N. Hersh, E. C. Kerr,  $\Delta S_{298}$  of B and  $\text{B}_2\text{O}_3$ , J. Amer. Chem. Soc. 1951, 73, 1112.
106. H. L. Johnston, E. C. Kerr,  $C_p$  (17—300 K):  $\text{H}_3\text{BO}_3$ , J. Amer. Chem. Soc. 1950, 72, 4733.
107. H. L. Johnston, A. L. Marchall, Vapour pressures of Ni and NiO, J. Amer. Chem. Soc. 1940, 62, 1382.
108. W. L. Jolly, W. M. Latimer, Vapour pressure of  $\text{GeI}_4$ . Equilibrium:  $\text{Ge} + \text{GeO}_2 = 2(\text{GeO})$ , J. Amer. Chem. Soc. 1952, 74, 5754, 5757.
109. W. M. Jones, J. Gordon, E. A. Long,  $C_p$  (15—300 K): U,  $\text{UO}_2\text{UO}_3$ , J. Chem. Phys. 1952, 20, 695.
110. J. H. Junkins, H. A. Bernardt, E. J. Barder, Properties of  $\text{TeF}_4$ , J. Amer. Chem. Soc. 1952, 74, 5749.
111. J. H. Junkins, R. L. Farrer, E. J. Barber, H. A. Bernardt, Properties of  $\text{NbF}_5$ , J. Amer. Chem. Soc. 1952, 74, 3464.
112. A. Kabesh, R. S. Nyholm, Vapour pressures of  $\text{SnCl}_4$ ,  $\text{SnBr}_4$  and  $\text{SnI}_4$ , J. Chem. Soc. 1951, 3245.
113. А. Ф. Капустинский, Ю. М. Голутвин. — «Изв. АН СССР». ОХН. 1951, с. 192.
114. А. Ф. Капустинский, И. А. Маколкин, Л. И. Кришталик. — ЖФХ, 1947, т. 21, с. 125.

115. А. Ф. Капустинский, О. Я. Самойлов. — «Изв. АН СССР». ОХН. 1952, с. 218.
116. М. Kawakami, Heat capacities of Fe—Ni alloys, Sci. Rep. Tohoku Univ. 1926, 15, 251.
117. М. De Kay—Thompson, Total and Free Energies of Formation of Oxides of 32 Metals, Electrochem. Soc., New York; 1942.
118. Л. И. Казарновская и И. А. Казарновский. — ЖФХ, 1951, т. 25, с. 293.
119. К. Kearby, Vapour pressure of  $\text{SiCl}_4$ , J. Amer. Chem. Soc. 1933, 58, 374.
120. К. К. Kelley, Critical evaluations of Vapour pressure and heat evaporation of inorganic substances, US Bur. Mines, Bull. No. 383, 1935.
121. К. К. Kelley, Evaluation of the heats of fusion of metals and metal compounds data on freezing point lowering, US Bur. Mines, Bull. No. 393, 1936.
122. К. К. Kelley, Evaluation of free energy data of sulphur, sulphides and sulphates, US Bur. Mines, Bull. No. 406, 1937.
123. К. К. Kelley, Evaluation of free energy data of metal carbides and nitrides, US Bur. Mines, Bull. No. 407, 1937.
124. К. К. Kelley, Critical evaluation of high—temperature heat capacities of inorganic compounds, US Bur. Mines, Bull. No. 476, 1949.
125. К. К. Kelley, The entropies of inorganic substances: revision of data, US Bur. Mines, Bull. No. 477, 1950.
126. К. К. Kelley, C. T. Anderson, Correlation of thermochemical data of metal carbonates, US Bur. Mines, Bull. No. 384, 1935.
127. J. C. R. Kelly, P. E. Snyder,  $C_p$  (60—300 K): NaOH, J. Amer. Chem. Soc. 1951, 73, 4114.
128. E. C. Kerr, H. N. Hersh, H. L. Johnston,  $C_p$  (18—300 K) of  $\text{B}_2\text{O}_3$ , cryst, J. Amer. Chem. Soc. 1950, 72, 4738.
129. E. C. Kerr, H. L. Johnston, N. C. Hallett,  $C_p$  (20—295 K) of  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , J. Amer. Chem. Soc. 1950, 72, 4740.
130. J. A. A. Ketelaar, G. W. van Oosterhout, P. B. Braun, Vapour pressure of  $\text{WCl}_6$ , Rec. Trav. Chim. Pays—Bas. 1943, 62, 597.
131. E. G. King,  $\Delta H$  (solution in HF-aq) of  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$ ,  $\beta\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ ,  $\text{Ca}_3\text{SiO}_5$ ,  $\text{MnSiO}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ , quartz, and  $\text{MnO}$ , J. Amer. Chem. Soc. 1951, 73, 656; 1952, 74, 4446.
132. E. G. King, J. P. Coughlin, High temperature heat contents of Zr and Zr compounds, J. Amer. Chem. Soc. 1950, 72, 2262.
133. E. G. King, S. S. Todd,  $C_p$  (52—295 K):  $\text{SnS}$ ,  $\text{SnS}_2$ , J. Amer. Chem. Soc. 1953, 75, 3023.
134. V. A. Kireev (B. A. Kupees), Calculations and estimations of  $\Delta S_{298}$ : monatomic gases, some metasilicates, and sulphides, Amer. Che. Abstr. 1946, 40, 5611; 1947, 41, 3685.
135. J. A. Kitchener, S. Ignatowicz, Equilibria involving  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$ , Trans. Farad Soc. 1951, 47, 1278.
136. O. J. Kleppa,  $\Delta H$  (formation): Ag and Au alloys, J. Phys. Chem. 1956, 60, 846, 852, 858.
137. O. Knacke, K. E. Prescher, Thermochem. properties of  $\text{PbO}$ , Z. Erzbergbau Metallhüttenw. 1964, 17, 28.
138. К. Kobayashi,  $C_p$  of  $\text{AgCl}$  (30—500 °C),  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  (30—400 °C),  $\text{Ag}_2\text{O}$  (44—230 °C),  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  (30—160 °C) and  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , Sci. Rep. Tohoku Univ. 1950, 34, 112, 153; 1951, 35, 173; 1952, 35, 283, 36, 21.
139. М. И. Кочнев, ДАН СССР, 1950, т. 70, с. 433.
140. F. Körber, W. Oelsen, H. Lichtenberg, Heat contents and heats of formation: Fe—Ni—Al, Fe—Co—Al, Cu—Ni—Al, Fe—Al—Si, Cu—Mn—Al, Mitt. KWI Eisenforsch. 1937, 19, 131.
141. А. В. Командин, Д. Н. Тарасенков. — ЖОХ, 1940, т. 14, с. 1333.
142. А. В. Командин и М. Л. Владзев. — ЖФХ, 1952, т. 26, с. 1291.
143. T. Kooz, Solubility of  $\text{N}_2$  in Fe, Arch. Eisenhüttenwesen 1941, 15, 77.
144. C. W. Kothen, H. L. Johnston,  $C_p$  (15—305 K) of Ti, J. Amer. Chem. Soc. 1953, 75, 3101.
145. O. Kubaschewski, Physicochem. properties of Ti compounds, Angew. Chem. 1960, 72, 255.

146. O. Kubaschewski,  $C_p$  and  $L_f$  of Au and Ag alloys, Z. phys. Chem. (A) 1943, 192, 292.
147. O. Kubaschewski,  $L_f$  and  $L_t$  of metals, Z. Elektrochem. 1950, 54, 275.
148. O. Kubaschewski,  $C_p$ 's of some metals, Z. Metallkunde 1950, 41, 445.
149. O. Kubaschewski, W. A. Dench, Free energies of dissociation in the Ti — O<sub>2</sub> system, J. Inst. Metals. 1953, 82, 87.
150. O. Kubaschewski, W. A. Dench, G. Heymer, Diss. pressure of Cr — Ni alloys, Z. Elektrochem. 1960, 64, 601.
151. O. Kubaschewski, O. Huchler, E. m. f.'s: Ag/Ag — Au, Z. Elektrochem. 1948, 52, 170.
152. O. Kubaschewski, H. Villa, W. A. Dench, Equilibria involving Ti chlorides, Trans. Faraday Soc. 1956, 52, 214.
153. O. Kubaschewski, H. Villa,  $\Delta H$  (formation) of intermetallic compounds of Ba and Ca, Z. Elektrochem. 1949, 53, 32.
154. J. J. Lander, Heat contents: SrO (405—1266 K), BaO (420—1300 K), SrCO<sub>3</sub> (455—1324 K), BaCO<sub>3</sub> (431—1311 K) and CaO (563—1177 K), J. Amer. Chem. Soc. 1951, 73, 5794.
155. W. M. Latimer, Estimation of  $\Delta S_{298}$  of solid compounds of metals, J. Amer. Chem. Soc. 1951, 73, 1480.
156. F. Laves, Taschenbuch f. Physiker u. Chemiker (ed. by J. d'Ans, E. Lax), Springer, Berlin, 1943; Crystal structures of inorganic substances, Metals Reference Book (ed. by C. J. Smithells), Butterworth, London, 1949.
157. M. Levin, H. Schottky, Heat contents of Bi — Cd and Fe — C alloys, Ferrium 1912, 10, 193.
158. J. C. M. Li, N. W. Gregory,  $\Delta H$  (solution): FeCl<sub>2</sub>, FeCl<sub>3</sub>, FeBr<sub>2</sub>, FeBr<sub>3</sub>, J. Amer. Chem. Soc. 1952, 74, 4670.
159. J. A. M. van Liempt, Vapour pressure of Ba, Rec. Trav. Chim. Pays—Bas 1936, 55, 468.
160. M. W. Mallett, B. G. Koehl, Diss. pressures in the tantalum—hydrogen system, J. Elektrochem. Soc. 1962, 109, 611.
161. J. Lumsden, Thermodynamics of Alloys, Inst. Metals, London, 1952.
162. C. L. McCabe, R. G. Hudson, Vapour pressure of Mn, and dissociation pressure of Mn<sub>2</sub>C<sub>3</sub>, J. Metals 1957, 9, 17.
163. J. E. McDonald, J. W. Cobble,  $\Delta H$  (combustion): ReS<sub>2</sub>, Re<sub>2</sub>S<sub>7</sub>, J. Phys. Chem. 1962, 66, 791.
164. A. D. McQuillan, Solubility of H<sub>2</sub> in Ti, Proc. Roy. Soc. 1950, 204, 309.
165. I. A. Makolkin (И. А. Маколкин), Acta Phys. Chim. USSR 1940, 13, 347; E. m. f. measurement on CdS, ZnS, MoS<sub>2</sub>, HgS, Ag<sub>2</sub>S, Cu<sub>2</sub>O, CdO, Ag<sub>2</sub>O, J. Phys. Chem. USSR 1942, 16, 13.
166. A. D. Mah,  $\Delta H$  (combustion): Al, MoO<sub>3</sub>, J. Phys. Chem. 1958, 62, 124.
167. M. Maucherat, Vapour pressure of Li, J. Phys. Radium. 1939, 10, 441.
168. J. E. Mayer, I. H. Winter, Measurements of low vapour pressures of alkali halides, J. Chem. Phys. 1938, 6, 301.
169. G. E. Moore, H. W. Allison, J. D. Struthers, Vapour pressure of SrO, J. Chem. Phys. 1950, 18, 1572.
170. M. A. Mosemann, K. S. Pitzer, Heat contents of the various modifications of SiO<sub>2</sub>, J. Amer. Chem. Soc. 1941, 63, 2348.
171. H. D. Mulder, F. C. Schmidt, Reactions of Na<sub>2</sub>Se and Na<sub>2</sub>Se<sub>2</sub> in liquid ammonia, J. Amer. Chem. Soc. 1951, 73, 5575.
172. O. E. Myers, A. P. Brady,  $\Delta H$  (solution) in NaOH·aq, etc.); MoF<sub>6</sub>, NbF<sub>5</sub>, J. Phys. Chem. 1960, 64, 591.
173. G. M. Murphy, E. Rubin,  $\Delta S_{298}$  of F<sub>2</sub>, J. Chem. Phys. 1952, 20, 1179.
174. B. F. Naylor, Heat contents of Cu — Mn alloys, US Bur. Mines, Rep. Inv. No. 3835, 1946.
175. J. J. Neely, C. E. Teeter, J. B. Trice,  $C_p$ : Be<sub>2</sub>C, J. Amer. Ceram. Soc. 1950, 33, 363.
176. B. Neumann, C. Kröger, H. Kunz,  $\Delta H$  (combustion) of metal nitrides, Z. anorg. allg. Chem. 1934, 218, 379.

177. *K. Niwa*, Vapour pressures of the iodides, bromides and chlorides of alkali metals and Tl, Pb, Zn, Cd, Te, Hg, *J. Fac. Sci. Hokkaido Univ.* 1938, 2, 201; 1940, 3, 1775.
178. *H. Nowotny*, FIAT Reports of German Science 1939—1946, Cristal structures of intermetallic phases, *General Metallurgy*, p. 3.
179. *F. J. Oetting, N. W. Gregory*, Heat content (60—500 °C): FeCl<sub>3</sub>, FeI<sub>2</sub>. *J. Phys. Chem.* 1961, 65, 138, 173.
180. *M. Olette, A. Ferrier*, Heat contents of solid liquid iron, *Compt. rend.* 1962, 254, 2322.
181. *R. L. Orr*, Heat contents: Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>, Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> (298—1800 K); HfO<sub>2</sub> (298—1804 K), HfCl<sub>4</sub> (298—486 K); Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> and Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (298—1800 K), *J. Amer. Chem. Soc.* 1953, 75, 528, 1229, 2808.
182. *D. H. Parkinson, F. E. Simon, F. H. Spedding*, C<sub>p</sub> (2—130 K): Ce, Pr, Nd, La, *Proc. Roy. Soc.* 1951, 207, 137.
183. *R. D. Peacock*, Properties of SeF<sub>4</sub>, *J. Chem. Soc.* 1953, 3617.
184. *J. Pearson, U. J. C. Ende*, ΔG (formation) of metal nitrides, *J. Iron Steel Inst.* 1953, 175, 52.
185. *T. E. Phipps, G. W. Sears, R. L. Seifert, O. C. Simpson*, Vapour pressures of Pu halides, *J. Chem. Phys.* 1950, 18, 713.
186. *G. L. Pickard, F. E. Simon*, C<sub>p</sub> of Pd, Na (2—25 K), and Hg (4—90 K) *Proc. Phys. Soc.* 1948, 61, 1.
187. *A. Ю. Поляков*. — ЖФХ, 1946, т. 20, с. 1021.
188. *B. D. Pollock*, Diss. pressure (1430—1670 K): Be<sub>2</sub>C, *J. Phys. Chem.* 1959, 63, 587.
189. *E. D. Richardson*, ΔG (formation) of metal carbides: critical review, *J. Iron Steel Inst.* 1953, 175, 53.
190. *F. D. Richardson, J. E. Antill*, Thermodynamic properties of Cu<sub>2</sub>S, and its mixtures with Na<sub>2</sub>S, *Trans. Faraday Soc.* 1955, 51, 22.
191. *F. D. Richardson, J. H. E. Jeffes*, ΔG (formation) of metal oxides: assessment, *J. Iron Steel Inst.* 1948, 160, 261, 1949, 163, 397.
- 191a. *O. Kubaschewski*, Discussion of this paper. 1949, 163, 150.
192. *F. D. Richardson, J. H. Jeffes*, ΔG (formation) of metal sulphides: assessment, *J. Iron steel Inst.* 1952, 171, 165.
193. *F. D. Richardson, J. H. E. Jeffes and G. Withers*, Thermodynamics of double oxides, *J. Iron Steel Inst.* 1950, 166, 213.
194. *C. Robert*, Vapour pressure of In halides, *Helv. Phys. Acta.* 1936, 9, 405.
195. *P. Rocquet, M. F. Ancey—Moret*, ΔH (solution in HF-aq): SiS<sub>2</sub>, *Bull. Soc. Chim. France.* 1954, 1038.
196. *T. Rosenqvist*, A thermodynamic study of the Fe, Co, and Ni sulphides, *J. Iron Steel Inst.* 1954, 176, 36.
197. *F. D. Rossini, P. A. Cowie, F. O. Ellison, C. C. Browne*, Properties of Ti compounds, *Washington*, 1956.
198. *F. D. Rossini, D. D. Wagman, W. H. Evans, S. Levine, I. Jaffee*, Selected values of chemical thermodynamic properties, *Nat. Bur. Standards.* 1952.
199. *W. A. Roth*, FIAT Reports of German Science 1939—1946, ΔH (formation) of inorganic substanses, *inorganic Chemistry IV*, 1948, p. 214.
200. *W. A. Roth*, Re—evaluation of ΔH<sub>298</sub> of components of boron, *Z. Naturforsch.* 1946, 1, 575.
201. *W. A. Roth, Troitzsch*, ΔH (formation) of Si compounds, *Z. anorg. allg. Chem.* 1949, 260, 337.
202. *E. Rudzitis, H. M. Feder, W. N. Hubbard*, ΔH (combustion in F<sub>2</sub>): Y, *J. Phys. Chem.* 1956, 69, 2305.
203. *R. Ruf, W. D. Treadwell*, Vapour pressure of HgCl<sub>2</sub> (10—60 °C), *Helv. chim. Acta.* 1954, 37, 1941.
204. *S. Satoh*, Heat contents of Cr nitrides, Th<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, Li<sub>3</sub>N and Zn<sub>3</sub>N<sub>2</sub>, *Sci. Pap. Inst. Chem. Res.* 1938, 34, 1001; 1939, 35, 182.
205. *T. Sato, H. Kanekô*, Vapour pressure of Se, *Technol. Rep. Tohoku Univ.* 1950, 14, 45.
206. *H. Schäfer, L. Bayer and H. Lehmann*, The NbCl<sub>3</sub> — NbCl<sub>5</sub> system, *Z. anorg. allg. Chem.* 1952, 269, 76.

207. H. Schäfer, H. Jacob, Vapour pressure of NiBr<sub>2</sub>, Z. Anorg. allg. Chem. 1956, 286, 56.
208. H. Schäfer, K. Krehl, Equilibria involving Co chlorides, Z. anorg. allg. Chem. 1952, 268, p. 25.
209. H. Schäfer, J. Nickl, Equilibrium: (SiCl<sub>4</sub>) + Si = 2 (SiCl<sub>2</sub>), Z. anorg. allg. Chem. 1953, 274, 250.
210. H. Schäfer, A. Oehler, Equilibrium: 2FeCl<sub>3</sub> = 2FeCl<sub>2</sub> + (Cl<sub>2</sub>), Z. anorg. allg. Chem. 1953, 271, 206.
211. H. Schäfer, F. Zeppernick, Vapour pressure of TiCl<sub>4</sub>, Z. anorg. allg. Chem. 1953, 272, 274.
212. R. Schenck, P. von der Forst, Equilibria with sulphides. Revision of earlier work, Z. anorg. allg. Chem. 1939, 241, 148.
213. A. Schneider, G. Gattow, ΔH (combustion) of Se, Al and Al<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>. Cu<sub>2</sub>Se: Priv. Comm., Z. anorg. allg. Chem. 1954, 277, 37.
214. A. Schneider, G. Zintl, ΔH (combustion) Te, Z. anorg. allg. Chem. 1961, 308, 290.
215. A. W. Searcy, R. D. Freeman, Vapour pressure of Sn and Ge. J. Amer. Chem. Soc. 1954, 76, 5229; J. Chem. Phys. 1955, 23, 88.
216. A. W. Searcy, A. G. Tharp, Diss. pressures of molybdenum silicides, J. Phys. Chem. 1960, 64, 1538.
217. K. A. Sense, R. W. Stone, Vapour pressures in the system BeF<sub>2</sub> — NaF, J. Phys. Chem. 1958, 62, 453.
218. S. Seki, Vapour pressures of TiBr<sub>3</sub>, CBr<sub>4</sub>, SnBr<sub>4</sub>, SnI<sub>4</sub>, J. Chem. Soc. Japan. 1941, 62, 789.
219. K. A. Shafirov, S. M. Skutarov, C<sub>p</sub> of Cr(CO)<sub>6</sub>, Mo(CO)<sub>6</sub> and W(CO)<sub>6</sub>, Amer. Chem. Abstr. 1955, 49, 5099.
220. L. Shartsis, E. S. Newman, ΔH (formation): PbO — B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and PbO — SiO<sub>2</sub> glasses, J. Res. Nat. Bur. Stand. 1948, 40, 471.
221. С. А. Щукарев, Г. И. Новиков. — ЖНХ, 1956, т. 1, с. 357.
222. С. А. Щукарев, М. А. Оранская, Т. А. Толмачева, Л. В. Командровская и Т. С. Шемякина. — ЖНХ, 1956, т. 1, с. 817.
223. С. А. Щукарев, М. А. Оранская, Т. А. Толмачева и А. К. Яхкинд. — ЖНХ, 1956, т. 1, с. 30.
224. С. А. Щукарев, М. А. Оранская и В. М. Цикицус. — ЖНХ, 1956, т. 1, с. 881.
225. Z. Shibata, I. Mori, Equilibrium: CoO + (H<sub>2</sub>) = Co + (H<sub>2</sub>O), Z. anorg. allg. Chem. 1933, 212, 305.
226. G. Shirane, E. Sawaguchi, C<sub>p</sub> of PbTiO<sub>3</sub>, Phys. Rev. 1951, 81, 440.
227. H. Siemonsen, Calorimetric bomb: ΔH<sub>298</sub> of BeCl<sub>2</sub>, CaCl<sub>2</sub>, SrCl<sub>2</sub>, BaCl<sub>2</sub>, and AlCl<sub>3</sub>, Z. Elektrochem. 1951, 55, 327.
228. H. Siemonsen, U. Siemonsen, ΔH (formation) of LiCl and ZrCl<sub>4</sub>, Z. Elektrochem. 1952, 56, 643.
229. J. H. Simons, M. G. Powell, Thermochemical data of VCl<sub>4</sub>, J. Amer. Chem. Soc. 1945, 77, 76.
230. G. B. Skinner, J. W. Edwards, H. L. Johnston, Vapour pressure of Zr, J. Amer. Chem. Soc. 1951, 73, 174.
231. H. A. Skinner, N. B. Smith, ΔH (hydrolysis) of BCl<sub>3</sub>, liq., Trans. Faraday Soc. 1953, 49, 601.
232. C. J. Smithells, Solubility of gases in metals (p. 379). Dissociation pressures of sulphides and phosphides (p. 451), Metals Reference Book, Butterworth, London, 1949.
233. F. H. Spedding, C. F. Miller, ΔH (solution) in HCl·aq: Ce, Nd, CeCl<sub>3</sub>, NdCl<sub>3</sub>, J. Amer. Chem. Soc. 1952, 74, 4195.
234. R. Speiser, H. L. Johnston, Vapour pressure of Ga, J. Amer. Chem. Soc. 1953, 75, 1469.
235. W. Steiner, O. Krisement, ΔH (solution in liquid tin): Fe — Co alloys, Arch. Eisenhüttenw. 1962, 33, 877.
236. F. D. Stevenson, C. E. Wicks, F. E. Block, Vapour pressures of WCl<sub>4</sub> and HfCl<sub>4</sub>, US Bureau of Mines, Rep. Inv. No. 6367, 1964.

237. D. P. Stevenson, D. M. Yost, Thermodynamics of phosphorus and its compounds, J. Chem. Phys. 1941, 9, 403.
238. M. F. Stubbs, J. A. Schufle, A. J. Thompson, Equilibrium:  $\text{In}_2\text{O}_3 + 3(\text{H}_2) = 2\text{In} + 3(\text{H}_2\text{O})$  (823—1123 K), J. Amer. Chem. Soc. 1952, 74, 6201.
239. D. R. Stull, Vapour pressures of inorganic substances: review, Ind. Eng. Chem. 1947, 39, 540.
240. C. T. Stubblefield, H. Eick, L. Eyring, J. Amer. Chem. Soc. 1956, v. 78, p. 3877.
241. G. Tammann, Lehrbuch der Metallographie, Voss, Leipzig, 1921, p. 283.
242. Д. Н. Тарасенков, А. В. Командин. — ЖОХ, 1940, т. 14, с. 1319.
243. S. S. Todd, J. Amer. Chem. Soc., 1951, v. 73, p. 3277; 1952, v. 74, p. 4669; 1953, v. 75, p. 1227, 3035.
244. S. S. Todd, K. R. Bonnickson, J. Amer. Chem. Soc., 1951, v. 73, p. 3894.
245. S. S. Todd, J. P. Coughlin, J. Amer. Chem. Soc., 1951, v. 73, 4184; 1952, v. 74, p. 525.
246. S. S. Todd, E. G. King, J. Amer. Chem. Soc., 1953, v. 75, p. 4547.
247. S. S. Todd, R. E. Lorensen, J. Amer. Chem. Soc., 1952, v. 74, p. 3764.
248. W. Trzbiatowski, J. Terpilowski, Bull. Acad. Polon. Sci., 1955, v. 3, p. 391.
249. E. E. Underwood, B. L. Averbach, J. Metals, 1951, v. 3, p. 1198.
250. K. Uyeno, J. Chem. Soc. Japan, 1941, v. 62, p. 990.
251. J. E. Vance, C. I. Whitman, J. Chem. Phys., 1951, v. 19, p. 744.
252. Б. К. Веселовский. — ЖПХ, 1942, т. 15, с. 422.
253. А. А. Вечер, Я. И. Герасимов. — ЖФХ, 1958, т. 32, с. 2835.
254. R. H. Valentine, T. F. Jambois, J. L. Margrace, J. Chem. Eng. Data, 1964, v. 9, p. 182.
255. H. Villa, J. Soc. Chem. Ind., 1950, p. 59.
256. F. L. Voelz, J. Chem. Phys., 192, v. 20, p. 1662.
257. F. L. Voelz, A. G. Meister, F. F. Cleveland, J. Chem. Phys., 1951, v. 19, p. 1084.
258. O. Vollmer, R. Kohlhaas, M. Braun, Z. Naturforsch., 1966, v. 21a, p. 181.
259. B. E. Walker, J. A. Grand and R. R. Miller, J. Phys. Chem., 1956, v. 60, p. 231.
260. H. von Wartenberg, Z. anorg. allg. Chem., 1940, v. 244, p. 377; 1942, v. 249, p. 100; 1943, v. 252, p. 136.
261. H. von Wartenberg, Z. anorg. allg. Chem., 1949, v. 258, p. 356.
262. H. von Wartenberg, Z. anorg. allg. Chem., 1959, v. 299, p. 227.
263. M. Watanabe, Bull. Inst. Phys. Chem. Res. Tokyo, 1933, v. 12, p. 255.
264. F. Weibke, O. Kubaschewski, Thermochemie der Legierungen Springer, Berlin, 1943.
265. E. F. Westrum, Nat. Nucl. Energy Ser., Div. IV, 14B, Pt. II (1949), p. 926.
- 265a. E. F. Westrum, J. Chem. Eng. Data, 1965, v. 10, p. 140.
266. E. F. Westrum, L. Eyring, Nat. Nucl. Energy Ser., p. 908.
267. E. F. Westrum, L. Eyring, J. Amer. Chem. Soc., 1952, v. 74, p. 2045.
268. E. F. Westrum, J. B. Hatcher, D. W. Osborne, J. Chem. Phys., 1953, v. 21, p. 419.
269. E. F. Westrum, K. S. Pitzer, J. Amer. Chem. Soc., 1949, v. 71, p. 1940.
270. E. F. Westrum, H. P. Robinson, Nat. Nucl. Energy Ser., Div. IV, 14B, Pt. II (1949), p. 914, 930.
271. E. Wicke, H. Friz, Naturwiss., 1952, v. 39, p. 522.
272. H. Wise, J. Chem. Phys., 1952, v. 20, p. 927.
273. E. L. Wiseman, N. W. Gregory, J. Amer. Chem. Soc., 1949, v. 71, p. 2344.
274. L. Wöhler, N. Jochum, Z. Phys. Chem. (A), 1933, v. 167, p. 176.
275. R. W. G. Wyckoff, Crystal Structures, Interscience, London, 1948.
276. B. H. Zimm, J. E. Mayer, J. Chem. Phys., 1944, v. 12, p. 362.
277. C. B. Alcock, T. N. Belford, Trans. Faraday Soc., 1964, v. 60, p. 822.
278. T. L. Allen, D. M. Yost, J. Chem. Phys., 1954, v. 22, p. 855.
279. K. R. Bonnickson, J. Phys. Chem., 1955, v. 59, p. 220.
280. K. R. Bonnickson, J. Am. Chem. Soc., 1955, v. 77, p. 2152.
281. L. Brewer, P. W. Gilles, F. A. Jenkins, J. Phys. Chem., 1948, v. 16, p. 797.

282. L. Brewer, L. F. Porter, J. Chem. Phys., 1953, v. 21, p. 2012; 1954, v. 22, p. 1867.
283. W. A. Chupka, M. G. Inghram, J. Phys. Chem., 1955, v. 59, p. 97.
284. J. W. Cobble, W. T. Smith, G. E. Boyd, J. Amer. Chem. Soc., 1953, v. 75, p. 5773, 5777, 5783.
285. J. P. Coughlin, J. Amer. Chem. Soc., 1955, v. 77, p. 868.
286. D. J. A. Dear, D. D. Eley, J. Chem. Soc., 1954, p. 4684.
287. W. De Sorbo, Acta metall., 1953, v. 1, p. 503.
288. T. B. Douglas, J. L. Dever, J. Amer. Chem. Soc., 1954, v. 76, p. 4824.
289. T. B. Douglas, J. L. Dever, J. Res. Nat. Bur. Stand., 1954, v. 53, p. 81, 91.
290. T. B. Douglas, J. F. Epstein, J. L. Dever, W. H. Howland, J. Amer. Chem. Soc., 1955, v. 77, p. 2144.
291. A. S. Dworkin, D. J. Sasmor, E. R. van Artsdalen, J. Chem. Phys., 1954, v. 22, p. 837.
292. A. S. Dworkin, D. J. Sasmor, E. R. van Artsdalen, J. Amer. Chem. Soc., 1955, v. 77, p. 1304.
293. W. H. Evans, R. Jacobsen, T. R. Munson, D. D. Wagman, J. Res. Nat. Bur. Stand., 1955, v. 55, p. 83.
294. G. Gattow, A. Schneider, Angew. Chem., 1955, v. 67, p. 306; 1956, v. 68, p. 520; 1959, v. 71, p. 189.
295. N. W. Gregory, T. R. Burton, J. Amer. Chem. Soc., 1953, v. 75, p. 6054.
296. N. W. Gregory, R. O. MacLaren, J. Phys. Chem., 1955, v. 59, p. 110.
297. P. Gross, D. L. Levi, Int. Congr. Pure Appl. Chem., Paris, 1957.
298. M. Hoch, P. E. Blackburn, D. P. Dingley, H. L. Johnston, J. Phys. Chem., 1955, v. 59, p. 97.
299. W. S. Holmes, Trans. Faraday Soc., 1962, v. 58, p. 1916.
300. R. E. Honig, J. Chem. Phys., 1954, v. 22, p. 1610.
301. J. H. E. Jeffes, F. D. Richardson, J. Pearson, Trans. Faraday Soc., 1954, v. 50, p. 364.
302. R. S. Jessup, R. E. McCoskey, R. H. Nelson, J. Amer. Chem. Soc., 1955, v. 77, p. 244.
303. E. G. King, J. Amer. Chem. Soc., 1954, v. 76, p. 3289; 1955, v. 77, p. 2150.
304. E. G. King, J. Phys. Chem., 1955, v. 59, p. 218.
305. E. G. King, R. L. Orr, K. R. Bonnicksen, J. Amer. Chem. Soc., 1954, v. 76, p. 4320.
306. P. Kofstad, W. E. Wallace, L. J. Hyvönen, J. Amer. Chem. Soc., 1959, v. 81, p. 5015, 5019.
307. O. Kudasiewicz, J. A. Catterall, Thermodynamic Data of Alloys, Pergamon Press, 1956.
308. М. Ф. Лантратов, Е. В. Царенко. — ЖФХ, 1959, т. 33, с. 1792; (ЖПХ, 1961, т. 34, с. 2435).
309. H. R. Lohr, D. W. Osborne, E. F. Westrum, J. Amer. Chem. Soc., 1954, v. 76, p. 3837.
310. A. D. Mah, US Bur. Mines, Rep. Inv. No. 6171 (1963); No. 6415 (1964).
311. A. D. Mah, J. Amer. Chem. Soc., 1954, v. 76, p. 3363.
312. M. M. Makansi, C. H. Muendel, W. A. Seleke, J. Phys. Chem., 1955, v. 59, p. 40.
313. E. Neale, L. T. D. Williams, J. Chem. Soc., 1954, p. 2156.
314. C. J. O'Brien, K. K. Kelley, J. Amer. Chem. Soc., 1957, v. 79, p. 5616.
315. R. L. Orr, J. Amer. Soc., 1954, v. 76, p. 857; J. Phys. Chem., 1958, v. 62, p. 124.
316. R. L. Orr, J. P. Coughlin, J. Amer. Chem. Soc., 1952, v. 74, p. 3186.
317. D. W. Osborne, E. R. Westrum, J. Chem. Phys., 1953, v. 21, p. 1884.
318. R. B. Peppler, E. S. Newman, J. Res. Bur. Stand. Nat., 1951, v. 47, p. 439.
319. G. R. St. Pierre, W. T. Ebihara, M. J. Pool, R. Speiser, Trans. Met. Soc. AIME, 1961, v. 224, p. 259.
320. Т. Н. Резухина, В. А. Левицкий, П. Ожегов. — ЖФХ, 1963, т. 37, с. 687.
321. A. W. Richards, Trans. Faraday Soc., 1955, v. 51, p. 1193.
322. H. Schäfer, Z. anorg. allg. Chem., 1955, v. 278, p. 300.



323. H. Schäfer, L. Bayer, Z. anorg. allg. Chem., 1954, v. 277, p. 140.
324. K. A. Sense, M. J. Snyder, R. B. Filbert, J. Phys. Chem., 1954, v. 58, p. 995.
325. R. H. Sherman, W. F. Giaque, J. Amer. Chem. Soc., 1955, v. 77, p. 2154.
326. C. H. Shomate, A. J. Cohen, J. Amer. Chem. Soc., 1955, v. 77, p. 285.
327. C. A. Шукарев, М. П. Морозова, Т. А. Столярова. — ЖОХ, 1961, т. 31, с. 1773.
328. H. A. Skinner, N. B. Smith, Trans. Faraday Soc., 1955, v. 51, p. 19.
329. D. Smith, A. S. Dworkin, E. R. van Atsdaen, J. Amer. Chem. Soc., 1955, v. 77, p. 2654.
330. W. T. Smith, G. D. Oliver, J. W. Cobble, J. Amer. Chem. Soc., 1953, v. 75, p. 5785.
331. F. H. Spedding, A. H. Daane, J. Metals, 1954, v. 6, p. 505.
332. F. H. Spedding, J. P. Flynn, J. Amer. Chem. Soc., 1954, v. 76, p. 1474.
333. J. E. Spice, L. A. K. Staveley, G. A. Harrow, J. Chem. Soc., 1955, p. 100.
334. C. G. Stevens, E. T. Turkdogan, Trans. Faraday Soc., 1955, v. 51, p. 356.
335. A. J. Thompson, M. F. Stubbs, J. A. Schufle, J. Amer. Chem. Soc., 1954, v. 76, p. 341.
336. D. H. Tomlin, Proc. Phys. Soc., 1954, v. 67, p. 787.
337. A. C. Victor, T. B. Douglas, J. Res. Nat. Bur. Stand. (A), 1963, v. 67, p. 325.
338. R. J. Ackermann, P. W. Gilles, R. J. Thorn, J. Chem. Phys., 1956, v. 25, p. 1089.
339. R. J. Ackermann, E. G. Rauh, J. Chem. Phys., 1962, v. 36, p. 448.
340. С. М. Ария, С. А. Щукарев, В. Б. Глушкова. — ЖОХ, 1953, т. 23, с. 1241, 2063.
341. Д. Н. Асмос, Е. С. Ицкевич, К. А. Шафиров. — ЖФХ, 1955, т. 29, с. 424.
342. R. Barany, E. G. King, S. S. Todd, J. Amer. Chem. Soc., 1957, v. 79, p. 3963.
343. E. F. Barrow, P. G. Dodsworth, G. Drummond, E. A. N. S. Jeffries, Trans. Faraday Soc., 1955, v. 51, p. 1480.
344. R. F. Barrow, E. A. N. S. Jeffries, J. M. Swinestead, Trans. Faraday Soc., 1955, v. 51, p. 1650.
345. R. F. Barrow, J. W. C. Johns, F. J. Smith, Trans. Faraday Soc., 1956, v. 52, p. 913.
346. R. F. Barrow, A. C. P. Pugh, F. J. Smith, Trans. Faraday Soc., 1955, v. 51, p. 1657.
347. J. L. Barton, H. Bloom, J. Phys. Chem., 1956, v. 60, p. 1413.
348. K. R. Bonnickson, J. Amer. Chem. Soc., 1954, v. 76, p. 1480.
349. B. J. Boyle, E. G. King, K. C. Conway, J. Amer. Chem. Soc., 1954, v. 76, p. 3835.
350. E. Brackett, L. Brewer, Priv. Comm., 1957.
351. L. S. Brooks, J. Amer. Chem. Soc., 1955, v. 77, p. 3211.
352. S. Brunauer, D. L. Kantro, C. H. Weise, J. Phys. Chem., 1956, v. 60, p. 771.
353. B. R. Burgan, R. C. Hall, R. F. Hehemann, J. Inst. Metals, 1951, v. 80, p. 413.
354. R. H. Busey, J. Amer. Chem. Soc., 1956, v. 78, p. 3262.
355. S. C. Carniglia, B. B. Cunningham, J. Amer. Chem. Soc., 1955, v. 77, p. 1451, 1502.
356. E. Catalano, J. W. Stout, J. Chem. Phys., 1955, v. 23, p. 1284.
357. K. Clusius, C. C. Losa, Z. Naturforsch., 1955, v. 10a, p. 545, 939.
358. F. A. Cotton, A. K. Fischer, G. Wilkinson, J. Amer. Chem. Soc., 1956, v. 78, p. 5168.
359. J. P. Coughlin, J. Amer. Chem. Soc., 1956, v. 78, p. 5479; v. 79, p. 2397.
360. T. M. Dauphinee, D. L. Martin, H. Preston-Thomas, Proc. Roy. Soc., 1955, v. 233, p. 214.
361. C. J. B. Fincham, R. A. Bergman, J. Metals, 1957, v. 9, p. 690.
362. J. Fischer, J. Bingle, J. Amer. Chem. Soc., 1955, v. 77, p. 6511.

363. A. K. Fischer, F. A. Cotton, G. Wilkinson, J. Amer. Chem. Soc., 1957, v. 79, p. 2044.
364. H. F. Fischmeister, Z. Phys. Chem. (NF), 1956, v. 7, p. 91.
365. P. W. Gilles, J. L. Margrave, J. Phys. Chem., 1956, v. 60, p. 1331.
366. D. C. Ginnings, T. B. Douglas, A. F. Ball, J. Amer. Chem. Soc., 1951, v. 73, p. 1236.
367. E. Greenberg, E. F. Westrum, J. Amer. Chem. Soc., 1956, v. 78, p. 5144.
368. M. Griffel, R. E. Skochdopole, F. H. Spedding, Phys. Rev., 1954, v. 93, p. 657; J. Chem. Phys., 1956, v. 25, p. 75.
369. E. H. Hall, J. M. Blocher, I. E. Campbell, Priv. Comm, 1957.
370. K. J. Hill, E. R. S. Winter, J. Phys. Chem., 1956, v. 60, p. 1361.
371. E. J. Huber, E. L. Head, C. E. Holley, J. Phys. Chem., 1956, v. 60, p. 1582; 1957, v. 61, p. 497, 1021; 1960, v. 64, p. 379, 1763.
372. E. J. Huber, C. E. Holley, J. Amer. Chem. Soc., 1955, v. 77, p. 1444.
373. E. J. Huber, C. O. Matthews, C. E. Holley, J. Amer. Chem. Soc., 1955, v. 77, p. 6493.
374. G. L. Humphrey, J. Amer. Chem. Soc., 1954, v. 76, p. 978.
375. R. Juza, W. Uphoff, Z. anorg. allg. Chem., 1956, v. 287, p. 113.
376. S. Kachi, Sci. Rep. Res. Inst. Tohoku Univ., 1955, v. 7, p. 351.
377. E. G. King, J. Phys. Chem., 1956, v. 60, p. 410.
378. E. G. King, J. Amer. Chem. Soc., 1954, v. 76, p. 5849; 1955, v. 77, p. 3189; 1965, v. 80, p. 1799.
379. E. G. King, J. Amer. Chem. Soc., 1957, v. 79, p. 2056, 2399.
380. H. J. Kirschning, K. Plieth, I. N. Stranski, Z. Kristallogr., 1954, v. 106, p. 172.
381. F. Krauss, H. Warnke, Z. Metallkunde, 1955, v. 46, p. 61.
382. C. Kröger, W. Janetzko, Z. anorg. allg. Chem., 1956, v. 284, p. 83.
383. G. R. Machlan, C. T. Stubblefield, L. Eyring, J. Amer. Chem. Soc., 1955, v. 77, p. 2975.
384. A. D. Mah, B. J. Boyle, J. Amer. Chem. Soc., 1955, v. 77, p. 6512.
385. A. D. Mah, N. L. Gellert, J. Amer. Chem. Soc., 1956, v. 78, p. 3261.
386. C. E. Messer, L. G. Fasolino, C. E. Thalmeyer, J. Amer. Chem. Soc., 1955, v. 77, p. 4524.
387. J. G. Marshall, L. A. Staveley, K. R. Hart, Trans. Faraday Soc., 1956, v. 52, p. 19.
388. C. A. Neugebauer, J. L. Margrave, Z. anorg. allg. Chem., 1957, v. 290, p. 82.
389. K. J. Newonen, Amer. J. Sci., Brown Vol. II, 1952, p. 373.
390. E. S. Newman, R. H. Offman, J. Res. Nat. Bur. Stand., 1956, v. 56, p. 313.
391. M. Olette, Compt. rend., 1957, v. 244, p. 1033.
392. P. A. G. O'Hare, W. N. Hubbard, J. Phys. Chem., 1965, v. 69, p. 4358.
393. M. N. Papadopoulos, W. F. Giaque, J. Amer. Chem. Soc., 1955, v. 77, p. 2740.
394. G. Petit, A. Cremieu, Compt. rend., 1956, v. 243, p. 360.
395. T. E. Phipps, G. W. Sears, R. L. Seifert, O. C. Simpson, Amer. Chem. Abstr., 1956, v. 50, p. 14295.
396. J. C. Piatteeuw, G. Meyer, Trans. Faraday Soc., 1956, v. 52, p. 1066.
397. M. M. Попов, Д. М. Гинзбург. — ЖОХ, 1956, т. 26, с. 971.
398. Ю. А. Прицелков, А. Н. Несмеянов. — ДАН СССР, 1954, т. 95, с. 1207.
399. M. H. Rand, O. Kubaschewski, The Thermochemical Properties of Uranium Compounds, Oliver and Boyd, Edinburgh, 1963.
400. F. D. Richardson, L. E. Webb, Trans. Inst. Min. Met., 1955, v. 64, p. 529.
401. D. A. Robins, I. Jenkins, Acta Metallurg., 1955, v. 3, p. 589.
402. E. Rudzitis, R. Terry, H. M. Feder, W. H. Hubbard, J. Phys. Chem., 1964, v. 68, p. 617.
403. K. Sano, K. Okajima, S. Tatsuo, Mem. Fac. Eng. Nagoya Univ., 1953, v. 5, p. 299.
404. T. Satow, S. Kachi, K. Iwase, Sci. Rep. Res. Inst. Tohoku Univ., 1956, v. 8, p. 503.
405. W. R. Sawage, D. E. Hudson, F. H. Spedding, J. Chem. Phys., 1959, v. 30, p. 221.

406. H. Schäfer, F. E. Wittig, M. Jori, Z. anorg. allg. Chem., 1956, v. 287, p. 61.
407. H. L. Schlafer, H. H. Schmidke, Z. Phys. Chem. (NF), 1957, v. 11, p. 296.
408. T. H. Schofield, J. Inst. Metals, 1956, v. 85, p. 68.
409. A. W. Searcy, C. E. Myers, J. Phys. Chem., 1957, v. 61, p. 957.
410. E. M. Sherwood, D. M. Rosenbaum, J. M. Blocher and I. E. Campbell, J. Electrochem. Soc., 1955, v. 102, p. 650.
411. E. Shemazaki, T. Wada, Bull. Chem. Soc. Japan, 1956, v. 29, p. 294.
412. R. E. Skochdopole, M. Griffel and F. H. Spedding, J. Chem. Phys., 1955, v. 23, p. 2258.
413. В. И. Смирнова, Б. Ф. Ормонт. — ДАН СССР, 1955, т. 100, с. 127.
414. F. J. Smith, R. F. Barrow, Trans. Faraday Soc., 1955, v. 51, p. 1478.
415. J. W. Stout, E. Catalano, J. Chem. Phys., 1955, v. 23, p. 2013.
416. К. А. Стафаров, Т. Н. Резухина. — Amer. Chem. Abstr., 1955, v. 49, 2173.
417. R. M. Swift, D. White, J. Amer. Chem. Soc., 1957, v. 79, p. 3641.
418. A. A. Woolf, J. Chem. Soc., 1954, p. 4694.
419. А. Н. Зеликман, Н. Н. Горовиц, Т. Е. Просенкова. — ЖНХ, 1956, т. 1, с. 632.
420. Г. М. Жаброва, Б. М. Каденаци. — ЖОХ, 1954, т. 24, с. 1135.
421. А. С. Абассов, А. В. Никольская, Я. И. Герасимов, В. П. Василев. — ДАН СССР, 1964, т. 156, с. 118, 1140, 1399.
422. K. P. Abraham, M. W. Davies, J. L. Barton, F. D. Richardson, Acta met., 1960, v. 8, p. 888.
423. C. B. Alcock, G. W. Hooper, Proc. Roy. Soc. (A) 1960, v. 254, p. 551.
424. A. T. Aldred, J. N. Pratt, Trans. Faraday Soc., 1961, v. 57, p. 611.
425. A. T. Aldred, K. M. Myles, Trans. Met. Soc. AIME, 1964, v. 230, p. 736.
426. R. J. L. Andon, J. F. Counsell, J. F. Martin, H. J. Hedger, Trans. Faraday Soc., 1964, v. 60, p. 1030.
427. R. J. L. Andon, J. F. Counsell, H. McKerrel, J. F. Martin, Trans. Faraday Soc., 1963, v. 59, p. 2702.
428. I. Backhurst, J. Iron Steel Inst., 1958, v. 189, p. 124.
429. J. D. Baird, J. Taylor, Trans. Faraday Soc., 1958, v. 54, p. 526.
430. R. Barany, US Bur. Mines, Rep. Inv. No. 6143, 1962.
431. I. R. Bartky, W. F. Giaque, J. Amer. Chem. Soc., 1959, v. 81, p. 4169.
432. R. G. Bautista, J. L. Margrave, J. Phys. Chem., 1963, v. 67, p. 1554.
433. T. N. Belford, C. B. Alcock, Trans. Faraday Soc. 1955, v. 61, p. 443.
434. W. E. Bell, M. C. Garrison, U. Merten, J. Phys. Chem., 1960, v. 64, p. 145; 1961, v. 65, p. 510.
435. W. E. Bell, M. Tagami, U. Merten, J. Phys. Chem., 1961, v. 65, p. 517.
436. G. R. Belton, F. D. Richardson, Trans. Faraday Soc., 1962, v. 58, p. 1562.
437. J. R. Berg, F. H. Spedding, A. H. Daane, см. ссылку 99.
438. L. R. Bidwell, R. Speiser, Acta met., 1965, v. 13, p. 61.
439. M. Bigorgne, Compt. rend., 1958, v. 246, p. 1685.
440. J. L. Bills, F. A. Cotton, J. Phys. Chem., 1964, v. 68, p. 802.
441. J. N. Blocher, E. H. Hall, J. Phys. Chem., 1959, v. 63, p. 127.
442. G. D. Blue, J. W. Green, R. G. Bautista, J. L. Margrave, J. Phys. Chem., 1963, v. 67, p. 877.
443. G. F. Bolling, J. Chem. Phys., 1960, v. 33, p. 305.
444. R. S. Bradley, T. Drury, Trans. Faraday Soc., 1959, v. 55, p. 1844.
445. A. P. Brady, O. E. Myers, J. K. Clauss, J. Phys. Chem., 1960, v. 64, p. 588.
446. L. Brewer, A. W. Searcy, J. Amer. Chem. Soc., 1951, v. 73, p. 5308.
447. F. P. Bundy, J. Chem. Phys., 1963, v. 38, p. 618.
448. D. L. Burk, I. Estermann, S. A. Friedberg, Z. physik. Chem. (NF), 1958, v. 16, p. 183.
449. G. H. Cady, G. B. Hargreaves, J. Chem. Soc., 1961, p. 1563, 1568.
450. L. G. Carpenter, W. N. Mair, Proc. Phys. Soc. (B), 1951, v. 64, p. 57.
451. N. J. Carrega, R. F. Walker, E. R. Plante, J. Res. Nat. Bur. Stand., 1964, v. 68A, p. 325.

452. R. G. Cavell, H. C. Clark, *Trans. Faraday Soc.*, 1963, v. 59, p. 2706.
453. R. C. Chisholm, J. W. Stout, *J. Chem. Phys.*, 1962, v. 36, p. 972.
454. W. A. Chupka, M. G. Inghram, R. F. Porter, *J. Chem. Phys.*, 1956, v. 24, p. 792.
455. K. Clusius, U. Piesbergen, *Z. Naturforsch.*, 1959, v. 14n, p. 23.
456. C. N. Cochran, L. M. Foster, *J. Phys. Chem.*, 1962, v. 66, p. 330.
457. C. N. Cochran, L. M. Foster, *J. Electrochem. Soc.*, 1962, v. 109, p. 144.
458. R. Colin, J. Drowart, *Trans. Faraday Soc.*, 1964, v. 60, p. 673.
459. C. M. Cook, *J. Phys. Chem.*, 1962, v. 66, p. 219.
460. J. P. Coughlin, *J. Phys. Chem.*, 1958, v. 62, p. 419.
461. J. P. Coughlin, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1958, v. 80, p. 1802.
462. D. Cubicciotti, *J. Phys. Chem.*, 1960, v. 64, p. 791, 1506.
463. D. Cubicciotti, H. Eding, *J. Chem. Phys.*, 1964, v. 40, p. 978; *J. Chem. Eng. Data* 1965, v. 10, p. 343.
464. A. H. Daane, F. H. Spedding, 134th Meeting, Amer. Chem. Soc. 1958.
465. E. A. Dancy, J. H. Everett, C. L. McCabe, *Trans. Met. Soc. AIME*, 1962, v. 224, p. 1095.
466. A. J. Darnell, W. A. McCollum, T. A. Milne, *J. Phys. Chem.*, 1960, v. 64, p. 341.
467. A. J. Darnell, S. J. Yosin, *J. Phys. Chem.*, 1959, v. 63, p. 1813.
468. S. G. Davis, D. F. Anthrop, A. W. Searcy, *J. Chem. Phys.*, 1961, v. 34, p. 659.
469. В. И. Давыдов, Н. П. Диев. — *ЖНХ*, 1957, т. 2, с. 2003.
470. G. DeMaria, J. Drowart, M. G. Inghram, *J. Chem. Phys.*, 1959, v. 31, p. 1076.
471. W. DeSorbo, *J. Phys. Chem.*, 1958, v. 62, p. 965.
472. E. W. Dewing, F. D. Richardson, *Trans. Faraday Soc.*, 1958, v. 54, p. 679.
473. L. H. Dreger, J. L. Margrave, *J. Phys. Chem.*, 1960, v. 64, p. 1323; 1961, v. 65, p. 2106.
474. A. S. Dworkin, M. A. Bredig, *J. Phys. Chem.*, 1960, v. 64, p. 269; 1963, v. 67, p. 697, 2499.
475. B. H. Eckstein, E. R. van Artsdalen, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1958, v. 80, p. 1352.
476. J. J. Egan, W. McCoy, J. Bracker, IAEA Conf., Vienna, 1962, p. 163.
477. R. D. Euler, E. F. Westrum, *J. Chem. Phys.*, 1961, v. 65, p. 132.
478. M. Farber, R. T. Meyer, J. L. Margrave, *J. Phys. Chem.*, 1958, v. 62, p. 883.
479. H. M. Feder, W. N. Hubbard, S. S. Wise, J. L. Margrave, *J. Phys. Chem.*, 1963, v. 67, p. 1148.
480. A. Ferrier, M. Olette, *Compt. rend.*, 1962, v. 254, p. 4293.
481. C. B. Finch, J. B. Wagner, *J. Electrochem. Soc.*, 1960, v. 107, p. 932.
482. P. Flubacher, A. J. Leadbetter, J. A. Morrison, *Phil. Mag.*, 1959, v. 4, p. 273.
483. D. R. Frederickson, R. L. Nuttal, H. E. Flotow, W. N. Hubbard, *J. Phys. Chem.*, 1963, v. 67, p. 1506.
484. С. Н. Гаджилев, К. А. Шафиров. — *Изв. АН Азерб. ССР, физ.-мат. и техн. наук*, 1962, т. 1, с. 47.
485. K. Gallagher, G. E. Brodole, T. E. Hopkins, *J. Phys. Chem.*, 1960, v. 64, p. 687.
486. G. Gattow, *Z. anorg. allg. Chem.*, 1962, v. 317, p. 245.
487. G. Gattow, H. Schröder, *Z. anorg. allg. Chem.*, 1962, v. 318, p. 176.
488. П. В. Гельд, Ф. Г. Кузенко. — *Изв. АН СССР*, 1960, N 2, с. 79.
489. H. Geoffroy, A. Ferrier, M. Olette, *Compt. rend.*, 1963, v. 256, p. 139.
490. Я. И. Герасимов, А. В. Никольская. *Материалы 4-й Конференции по полупроводникам*, 1961, с. 30.
491. O. Glensner, U. Stöcker, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 1963, v. 67, p. 505.
492. O. Glensner *et. al.* *Z. anorg. allg. Chem.*, 1964, v. 333, p. 25.
493. P. Goldfinger, M. Jeunehomme, *Trans. Faraday Soc.*, 1963, v. 59, p. 2851.
494. H. W. Goldstein, E. F. Nelison, P. N. Walsch and D. White, *J. Phys. Chem.*, 1959, v. 63, p. 1445.

495. W. D. Good, *J. Phys. Chem.*, 1962, v. 66, p. 380.
496. M. A. Greenbaum, M. L. Arin, M. Wong, M. Farber, *J. Phys. Chem.*, 1964, v. 68, p. 791.
497. M. A. Greenbaum, H. C. Co, M. Mong, M. Farber, *J. Phys. Chem.* 1964, v. 68, p. 965.
498. M. A. Greenbaum *et. al.*, *J. Phys. Chem.*, 1963, v. 67, pp. 36, 703.
499. E. Greenberg, J. L. Settle, H. M. Feder, W. N. Hubbard, *J. Phys. Chem.*, 1961, v. 65, p. 1186.
500. E. Greenberg, J. L. Settle, W. N. Hubbard, *J. Phys. Chem.*, 1962, v. 66, p. 1345.
501. L. V. Gregor, *J. Phys. Chem.*, 1962, v. 66, p. 1645.
502. P. Grievesson, C. B. Alcock, Private communication.
503. F. Grönwold, E. F. Westrum, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1959, v. 81, p. 1780; *Inorg. Chem.*, 1962, v. 1, p. 36.
504. P. Gross, Fulmer Research Inst., Private communication.
505. P. Gross, C. Hayman, *Trans. Faraday Soc.*, 1964, v. 60, p. 45.
506. P. Gross, C. Hayman, D. L. Levi, *Symp. Phys. Chem. Process Metallurgy*, AIME, Pittsburg, 1959.
507. S. R. Gunn, *J. Phys. Chem.*, 1964, v. 68, p. 949.
508. S. R. Gunn, L. R. Green, *J. Phys. Chem.*, 1960, v. 64, p. 61.
509. S. R. Gunn, W. L. Jolly, L. G. Green, *J. Phys. Chem.*, 1960, v. 64, p. 1334.
510. E. H. Hall, J. M. Blocher, I. E. Campbell, *J. Electrochem. Soc.*, 1958, v. 105, p. 275.
511. R. F. Hampson, R. F. Walker, *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, 1961, v. 65, p. 289; 1962, v. 66, p. 177.
512. W. N. Hansen, M. Griffel, *J. Chem. Phys.*, 1958, v. 28, p. 902.
513. S. B. Hartley, J. C. McCoubrey, *Nature*, 1963, v. 198, p. 476.
514. W. E. Hatton, D. L. Hildenbrand, G. C. Sinke, D. R. Stull, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1959, v. 81, p. 5028.
515. D. T. Hawkins, M. Onillon, R. L. Orr, *J. Chem. Eng. Data*, 1963, v. 8, p. 628.
516. D. D. Hawkins, R. L. Orr, *J. Chem. Eng. Data*, 1964, v. 9, p. 505.
517. C. C. Herrick, J. Less, *Comm. Met.*, 1964, v. 7, p. 330.
518. C. C. Herrick, *Trans. Met. Soc. Aime*, 1964, v. 230, p. 1439.
519. D. L. Hildenbrand, W. R. Kramer, R. A. McDonald, D. R. Stull, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1958, v. 80, p. 4129.
520. D. L. Hildenbrand, N. D. Potter, *J. Phys. Chem.* 1963, v. 67, p. 2231.
521. C. Hirayama, *J. Chem. Eng. Data* 1964, v. 9, p. 65.
522. M. Hoch, H. L. Johnston, *J. Phys. Chem.*, 1961, v. 65, p. 855.
523. B. W. Howlett, S. Misra, M. B. Bever, *Trans. Met. Soc. AIME*, 1964, v. 230, p. 1367.
524. E. J. Huber, G. C. Fitzgibbon, E. L. Head, C. E. Holley, *J. Phys. Chem.*, 1963, v. 67, p. 1731.
525. E. J. Huber, G. C. Fitzgibbon, C. E. Holley, *J. Phys. Chem.*, 1964, v. 68, p. 2720.
526. E. J. Huber, E. L. Head, C. E. Holley, E. K. Storms, N. H. Krikorian, *J. Phys. Chem.*, 1961, v. 65, p. 1846.
527. E. J. Huber, E. L. Head, C. E. Holley, E. L. Bowman, *J. Phys. Chem.*, 1963, v. 67, p. 793.
528. E. J. Huber, C. E. Holley, *IAEA Conf. Thermodyn. Nucl. Materials*, Vienna, 1962, p. 581.
529. E. J. Huber, C. E. Holley, *J. Phys. Chem.*, 1956, v. 60, p. 498.
530. G. J. Janz, J. Goodkin, *J. Phys. Chem.*, 1959, v. 63, p. 1975.
531. G. J. Janz, F. J. Kelly, J. L. Persno, *Trans. Faraday Soc.* 1963, v. 59, p. 2718.
532. G. J. Janz, M. R. Lorenz, *J. Chem. Eng. Data*, 1964, v. 9, p. 94.
533. G. J. Janz, F. Neuenschwander, F. J. Kelly, *Trans. Faraday Soc.*, 1963, v. 59, p. 841.
534. L. D. Jennings, E. D. Hill, F. H. Spedding, *J. Chem. Phys.*, 1959, v. 31, p. 1240.

535. W. H. Johnson, A. A. Gilliland, J. Res. Nat. Bur. Stand. (A), 1961, v. 65, p. 59.
536. B. H. Justice, E. F. Westrum, J. Phys. Chem., 1963, v. 67, pp. 339, 345, 659.
537. R. Juza, G. Wainoff, W. Uphoff, Z. anorg. allg. Chem., 1958, v. 296, p. 157.
538. П. Б. Кантор, Р. М. Красовицкая, А. Н. Кисель. — «Физ. металлов и металлоредение», 1960, т. 10, с. 835.
539. I. Kaputz, I. NiStranski, Z. anorgallg. Chem., 1957, v. 292, p. 330.
540. C. E. Kaylor, G. E. Walden, D. F. Smith, J. Phys. Chem., 1960, v. 64, p. 276. J. Amer. Chem. Soc., 1959, v. 81, 4172.
541. F. J. Keneshea, D. Cubicciotti, J. Chem. Phys., 1964, v. 40, p. 191.
542. E. G. King, J. Amer. Chem. Soc., 1957, v. 79, p. 5437; 1958, v. 80, pp. 1799, 2400; 1959, v. 81, p. 799.
543. E. G. King, A. U. Christensen, J. Phys. Chem., 1958, v. 62, p. 499.
544. E. G. King, A. U. Christensen, J. Amer. Chem. Soc., 1958, v. 80, p. 1800.
545. E. G. King, A. U. Christensen, US Bur. Mines, Rep. Inv. No. 5789, 1961.
546. E. G. King, W. W. Weller, US Bur. Mines, Rep. Inv. No. 5791, 1961.
547. J. P. King, J. W. Cobble, J. Amer. Chem. Soc., 1960, v. 82, p. 2111.
548. R. C. King, O. J. Kleppa, Acta met., 1964, v. 12, p. 87.
549. W. Kischio, Z. anorg. allg. Chem., 1964, v. 328, p. 187.
550. O. J. Kleppa, Acta met., 1960, v. 8, p. 435.
551. M. F. Koehler, J. P. Coughlin, J. Phys. Chem., 1959, v. 63, p. 605.
552. В. П. Колесов, С. М. Скуратов, И. Д. Заикин. — ЖНХ, 1959, т. 4, с. 1233, 1237.
553. А. Н. Корняков, В. Ж. Леонидов, С. М. Скуратов. — ДАН СССР, 1962, т. 144, с. 355.
554. O. H. Krikorian, J. Phys. Chem., 1963, v. 67, p. 1586.
555. O. Kubaschewski, Thermochemical data of alloys, Landolt—Börnstein, 6th Ed., v. II, 4 (1961), p. 807.
556. O. Kubaschewski, G. Heymer, Acta met., 1960, v. 8, p. 416.
557. Ф. Г. Кузнецко, П. В. Гельд. — Известия Сибир. Отдел. Акад. Наук СССР», 1960, № 2, с. 46.
558. Ф. З. Кузнецов, Т. Н. Резухина, А. Н. Гульбенко. — ЖФХ, 1960, т. 34, с. 1010.
559. A. J. Leadbetter, J. E. Spice, Can. J. Chem., 1959, v. 37, p. 1923.
560. L. S. Levinson, J. Chem. Phys., 1963, v. 39, p. 1550.
561. C. E. Lowell, W. S. Williams, Rev. Sci. Instr., 1961, v. 32, p. 1120.
562. C. E. Lundin, A. S. Yamamoto, J. F. Nachman, Acta met., 1965, v. 13, p. 149.
563. R. E. Machol, E. F. Westrum, J. Amer. Chem. Soc., 1958, v. 80, p. 2950.
564. A. D. Mah, J. Amer. Chem. Soc., 1958, v. 80, pp. 2954, 3872, 1959, v. 81, p. 1582.
565. A. D. Mah, US Bur. Mines, Rep. Inv. No. 5676, 1961, 5965, 5972; 1962, 6177, 1963.
566. J. G. Malm, H. Selig, J. Inorg. Nucl. Chem., 1961, v. 20, p. 189.
567. J. G. Malm, B. Weinstock, F. E. Weaver, J. Phys. Chem., 1958, v. 62, p. 1506.
568. D. L. Martin, Proc. Roy. Soc., 1960, v. 254, pp. 433, 444.
569. S. W. Mayer, B. B. Owens, T. H. Rutherford, R. B. Serrins, J. Phys. Chem., 1960, v. 64, p. 911.
570. C. L. McCabe, R. G. Hudson, H. W. Paxton, Trans. Met. Soc. AIME, 1958, v. 212, p. 102.
571. R. Mezaki, J. L. Margrave, J. Phys. Chem., 1962, v. 66, p. 1713.
572. R. Mezaki, E. W. Titleux, D. W. Barnes, J. L. Margrave, Thermodynamics Nucl. Mat., IAEA Conf., Vienna, 1962, p. 775.
573. R. L. Montgomery, US Bur. Mines, Rep. Inv., No. 6146.
574. А. Г. Морачевский, А. Ф. Алабышев, М. Ф. Лантратов. — «Успехи химии», 1958, т. 27, с. 921.
575. М. П. Морозова, Г. Эгер. — ЖОХ, 1960, т. 30, с. 3514.
576. М. П. Морозова, Т. А. Столярова. — ЖОХ, 1960, т. 30, с. 3848.

577. T. E. Morsy, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 1964, v. 68, p. 277.  
 578. C. T. Mortimer, Keele Univ., Private communication.  
 579. R. N. R. Muford, US Atomic En. Comm., 1963, LA-2813.  
 580. L. E. Murch, W. F. Giaque, J. Phys. Chem., 1962, v. 66, p. 2052.  
 581. М. А. Оранская, Я. С. Лебедев, И. Л. Перфилова. — ЖНХ, 1961, т. 6, с. 259.  
 582. М. А. Оранская, Н. А. Михайлова. — ЖНХ, 1960, т. 5, с. 12.  
 583. М. А. Оранская, И. Л. Перфилова. — ЖНХ, 1961, т. 6, с. 257.  
 584. A. A. Patko, A. D. Ryan, D. W. Kuhn, J. Phys. Chem., 1958, v. 62, p. 319.  
 585. M. B. Panish, L. Reif, J. Chem. Phys., 1961, v. 34, p. 1915; 1963, v. 38, p. 253.  
 586. L. B. Pankratz, K. K. Kelley, US Bur. Mines, Rep. Inv. No. 6241, 1963.  
 587. L. B. Pankratz, E. G. King, K. K. Kelley, US Bur. Mines, Rep. Inv. No. 6033, 1962.  
 588. M. N. Papadopoulos, W. F. Giaque, J. Phys. Chem., 1962, v. 66, p. 2049.  
 589. R. C. Paule, J. L. Margrave, J. Phys. Chem., 1963, v. 67, p. 1368, 1896.  
 590. R. D. Pehlke, J. F. Elliott, Trans. Met. Soc. AIME, 1959, v. 215, p. 781.  
 591. U. Piesbergen, Z. Naturforsch., 1963, v. 18a, p. 141.  
 592. Г. В. Пожарская, А. М. Евсеев. — ЖФХ, 1962, т. 36, с. 1358.  
 593. J. N. Pratt, Trans. Faraday Soc., 1960, v. 56, p. 975.  
 594. A. C. P. Pugh, R. F. Barrou, Trans. Faraday Soc., 1958, v. 54, p. 671.  
 595. M. H. Rand et al., IAEA monograph «Physicochemical Properties of plutonium compounds», 1966.  
 596. H. W. Rayson, W. A. Alexander, Acta met., 1960, v. 8, p. 333.  
 597. H. Schäfer, K. Etzel, Z. anorg. allg. Chem., 1959, v. 301, p. 137.  
 598. H. Schäfer, H. Höine, Z. anorg. allg. Chem., 1964, v. 332, p. 25.  
 599. H. Schäfer, H. J. Heitland, Z. anorg. allg. Chem., 1960, v. 304, p. 249.  
 600. H. Schäfer, W. J. Hones, Z. anorg. allg. Chem., 1956, v. 288, p. 62.  
 601. H. Schäfer, F. Kahlenberg, Z. anorg. allg. Chem., 1958, v. 294, p. 242; 1960, v. 305, p. 178.  
 602. H. Schäfer, H. Kahlenberg, Z. anorg. allg. Chem., 1960, v. 305, p. 291, 327.  
 603. H. Schäfer, F. Liedmeier, J. Less. — Comm. Met., 1964, v. 6, p. 307.  
 604. H. Schäfer, F. Liedmeier, Z. anorg. allg. Chem., 1964, v. 329, p. 225.  
 605. H. Schäfer, G. Schneidereit, W. Gerhardt, Z. anorg. allg. Chem., 1963, v. 319, p. 327.  
 606. H. Schäfer, E. Sibbing, Z. anorg. allg. Chem., 1960, v. 305, p. 341.  
 607. H. Schäfer, A. Tebben, W. Gerhardt, Z. anorg. allg. Chem., 1963, v. 321, p. 41.  
 608. H. Schäfer, F. Wartenpfehl, E. Weise, Z. anorg. allg. Chem., 1958, v. 295, p. 268.  
 609. H. Schäfer, F. E. Wittig, H. Wilborn, Z. anorg. allg. Chem., 1958, v. 297, p. 48.  
 610. N. G. Schmahl, P. Sieben, Metal Chemistry, NPL Symp. No. 9, 1958, HMSO, 1959, 2K.  
 611. W. F. Schottky, M. B. Bever, Acta met., 1958, v. 6, p. 320.  
 612. D. A. Schulz, A. W. Searcy, J. Phys. Chem., 1963, v. 67, p. 103.  
 613. J. L. Settle, H. M. Feder, W. N. Hubbard, J. Phys. Chem., 1961, v. 65, p. 1337.  
 614. Л. В. Щипанова, П. В. Гельд. — Chem. Abstr., 1963, т. 59, с. 3371.  
 615. С. А. Щукарев, А. Р. Курбанов, Вестник ЛГУ, Сер. физ. химии, 1962, т. 17, № 2, с. 144.  
 616. С. А. Щукарев, А. Н. Рябов. — ЖНХ, 1960, т. 5, с. 941.  
 617. С. А. Щукарев, Т. А. Толмачева, В. М. Цинциус. — ЖНХ, 1962, т. 7, с. 679.  
 618. E. Shimazaki, K. Niwa, Z. anorg. allg. Chem., 1962, v. 314, p. 21.  
 619. R. A. J. Shelton, Trans. Faraday Soc., 1961, v. 57, p. 2113.  
 620. D. A. Shirley, J. Amer. Chem. Soc., 1960, v. 82, p. 3841.  
 621. R. J. Sime, N. W. Gregory, J. Phys. Chem., 1960, v. 64, p. 86; J. Amer. Chem. Soc., 1960, v. 82, p. 800.

622. *F. Spandau, F. Klanberg, Z. anorg. allg. Chem.*, 1958, v. 295, p. 291, 300, 309.
623. *F. H. Spedding, A. H. Danne, G. Wakefield, D. H. Dennison, Trans. Met. Soc. AIME*, 1960, v. 218, p. 608.
624. *F. H. Spedding, J. J. McKeown, A. H. Daane, J. Phys. Chem.*, 1960, v. 64, p. 289.
625. *J. W. Stout, R. C. Chisholm, J. Chem. Phys.*, 1962, v. 36, p. 979.
626. *J. R. Stubbles, F. D. Richardson, Trans. Faraday Soc.*, 1960, v. 56, p. 1460.
627. *D. R. Stull, G. C. Sinke, см. ссылку 99.*
628. *R. E. Taylor, R. A. Finch, J. Less—Comm. Met.*, 1964, v. 6, p. 283.
629. *J. Terpilowski, Bull. Acad. Polon. Sci., Ser. sci. chim.*, 1962, v. 10, p. 221.
630. *J. Terpilowski, E. Kundys, H. Slaby, Arch. Hutnictwa*, 1961, v. 6, p. 137.
631. *T. A. Толмачева, В. М. Цинциус, Л. В. Адрианова. — ЖХХ*, 1963, т. 8, с. 553.
632. *L. E. Topol, L. D. Ransom, J. Phys. Chem.*, 1960, v. 64, p. 1339.
633. *A. G. Turnbull, J. Phys. Chem.*, 1961, v. 65, p. 1652.
634. *А. Ф. Воробьев, В. П. Колесов, С. М. Скугарев. — ЖХХ*, 1960, т. 5, с. 1398, 1402.
635. *P. N. Walsh, E. W. Art, D. White, J. Phys. Chem.*, 1962, v. 66, p. 1546.
636. *W. W. Weller, K. K. Kelley, US Bur. Mines, Rep. Inv. No. 5984*, 1962; 6191, 1963; 6511, 1964.
637. *W. W. Weller, E. G. King, US Bur. Mines, Rep. Inv. No. 6130*, 1962; 6147, 6245, 1963.
638. *E. F. Westrum, A. F. Beale, J. Phys. Chem.*, 1961, v. 65, p. 353.
639. *E. F. Westrum, Ch. Chou, F. Gronvold, J. Chem. Phys.*, 1959, v. 30, p. 761.
640. *E. F. Westrum, G. Feick, J. Chem. Eng. Data*, 1963, v. 8, p. 176, 193.
641. *H. Wiedemeier, H. Schäfer, Z. anorg. allg. Chem.*, 1964, v. 326, p. 225, 230, 235.
642. *T. C. Wilder, J. F. Elliott, J. Electrochem. Soc.*, 1960, v. 107, p. 626.
643. *W. C. Williams, J. Phys. Chem.*, 1961, v. 65, p. 2213.
644. *S. S. Wise, J. L. Margrave, R. L. Altman, J. Phys. Chem.*, 1960, v. 64, p. 915.
645. *S. S. Wise, J. L. Margrave, H. M. Feder, W. N. Hubbard, J. Phys. Chem.* 1961, v. 65, p. 2157; 1962, v. 66, p. 381; 1963, v. 67, p. 815.
646. *W. P. Wittig, R. F. Barrow, Trans. Faraday Soc.*, 1959, v. 55, p. 730.
647. *F. E. Wittig, E. Gehring, Naturwiss.*, 1959, v. 46, p. 200.
648. *F. E. Wittig, E. Gehring, Z. Naturforsch.*, 1963, v. 18a, p. 351.
649. *F. E. Wittig, G. Keil, Z. Metallkunde*, 1963, v. 54, p. 576.
650. *F. E. Wittig, T. Kleinsteuber, XVIII IUPAC Congr., Montreal*, 1961.
651. *F. E. Wittig, E. Müller, Z. physikal. Chem. (NF)*, 1959, v. 21, p. 47.
652. *F. E. Wittig, P. Scheidt, Naturwiss.*, 1960, v. 47, p. 250.
653. *F. E. Wittig, P. Scheidt, Z. physikal. Chem. (NF)*, 1961, v. 28, p. 120.
654. *E. Wolf, Z. anorg. allg. Chem.*, 1961, v. 313, p. 228.
655. *W. L. Worell, J. Phys. Chem.*, 1964, v. 68, p. 952, 954; Priv. Comm., 1965.
656. *W. L. Worrell, J. Chipman, J. Phys. Chem.*, 1964, v. 68, p. 860.
657. *T. Yokokawa, O. J. Kleppa, J. Chem. Phys.*, 1964, v. 40, p. 46.
658. *P. F. Young, Met. Abstr.*, 1963, v. 30, p. 426.
659. *Y. Takahashi, E. F. Westrum, R. A. Kent, J. Chem. Eng. Data*, 1965, v. 10, p. 128, 244.
660. *E. Greenberg, C. A. Natke, W. N. Hubbard, J. Phys. Chem.*, 1965, v. 69, p. 2089.
661. *J. L. Holm, O. J. Kleppa, Amer. Mineralogist*, 1966, v. 51, p. 1608.
662. *R. L. Altman, J. Phys. Chem.*, 1964, v. 68, p. 3425.
663. *I. J. Bear, A. G. Turnbull, J. Phys. Chem.*, 1966, v. 70, p. 711.
664. *P. Beardmore, B. W. Howlett, B. D. Lichter, M. B. Bever, Trans. Met. Soc. AIME*, 1966, v. 236, p. 102.
665. *R. Benz, H. Schmalzried, Z. phys. Chem. (NF)*, 1961, v. 29, p. 77.
666. *R. B. Bevan, R. A. Gilbert, R. H. Busey, J. Phys. Chem.*, 1966, v. 70, p. 147.
667. *A. A. Boni, J. Electrochem. Soc.*, 1966, v. 113, p. 1089.



668. W. Bues, H. von Wartenberg, Z. anorg. allg. Chem., 1951, v. 266, p. 281.
669. P. Chiotti, G. J. Gartner, E. R. Stevens, Y. Saito, J. Chem. Eng. Data, 1966, v. 11, p. 571.
670. J. F. Counsell, R. M. Dell, J. F. Martin, Trans. Faraday Soc., 1966, v. 62, p. 1736.
671. D. Cubicciotti, H. Eding, J. Phys. Chem., 1965, v. 69, p. 3621.
672. J. B. Darby, Acta met., 1966, v. 14, p. 265.
673. J. J. Egan, J. Phys. Chem., 1964, v. 68, p. 978.
674. E. P. Egan, B. B. Luff, J. Chem. Eng. Data, 1966, v. 11, p. 92.
675. J. M. Eldridge, E. Miller, K. L. Komarek, Trans. Met. Soc. AIME, 1966, v. 236, p. 114, 1094.
676. H. A. Fick, R. N. R. Mulford, J. Chem. Phys., 1964, v. 41, p. 1475.
677. M. Farber, H. L. Petersen, Trans. Faraday Soc., 1963, v. 59, p. 836.
678. R. Ferro, R. Capelli, Atti Accad. naz. Lincei, 1963, v. 34, p. 659.
679. R. Ferro, R. Capelli, R. Marazza, Private Comm., Sept. 1966.
680. L. G. Fasolino, J. Chem. Eng. Data, 1965, v. 10, p. 371.
681. O. Fischer, Z. anorg. allg. Chem., 1966, v. 345, p. 134.
682. G. C. Fitzgibbon, C. E. Holley, I. Wadsö, J. Phys. Chem., 1965, v. 69, p. 2464.
683. R. H. Flowers, E. G. Rauh, J. Inorg. Nucl. Chem., 1966, v. 28, p. 1355.
684. R. M. Goodman, E. F. Westrum, J. Chem. Eng. Data, 1966, v. 11, p. 294.
685. R. L. Graham, L. G. Hepler, J. Phys. Chem., 1959, v. 63, p. 723.
686. G. A. Gray, R. J. Sime, J. Chem. Eng. Data, 1965, v. 10, p. 176.
687. M. A. Greenbaum, J. Weiher, M. Farber, J. Phys. Chem., 1965, v. 69, p. 4035.
688. F. Gronvold, E. F. Westrum, Acta chem. scand., 1959, v. 13, p. 241.
689. F. Gronvold, T. Thurmman—Moe, E. F. Westrum, E. Chang, J. Chem. Phys., 1961, v. 35, p. 1665.
690. P. Gross, C. Hayman, J. T. Bingham, Trans. Faraday Soc., 1966, v. 62, p. 2388.
691. P. Gross, C. Hayman, P. D. Greene, J. T. Bingham, Trans. Faraday Soc., 1966, v. 62, p. 2719.
692. P. Gross, C. Hayman, D. L. Levi, M. C. Stuart, US Dept. Comm. Office. Tech. Serv. Rep. 153, 445 (1960).
693. P. Gross, C. Hayman, M. C. Stuart, Trans. Faraday Soc., 1966, v. 62, p. 2716.
694. C. E. Habermann, A. H. Daane, J. Chem. Phys., 1964, v. 41, p. 2818.
695. R. R. Hammer, J. A. Pask, J. Amer. Chem. Soc., 1964, v. 47, p. 264.
696. O. Hersteg, K. Motzfeldt, Rev. Hautes Temp. Refract., 1966, v. 3, p. 291.
697. D. L. Hildenbrand, W. F. Hall, F. Ju, D. N. Potter, J. Chem. Phys., 1964, v. 40, p. 2882.
698. J. L. Holm, O. J. Kleppa, Acta chem. scand., 1966, v. 20, p. 2568.
699. E. Huber, 5th Quat. Progr. Rep. RAR—SR—63—183.
700. E. J. Huber, J. Chem. Eng. Data, 1966, v. 11, p. 430.
701. E. J. Huber, E. L. Head, C. E. Holley, J. Phys. Chem., 1964, v. 68, p. 3040.
702. J. H. E. Jeffes, H. McKerell, J. Iron Steel Inst., 1964, v. 202, p. 666.
703. L. D. Jennings, R. E. Miller, F. H. Spedding, J. Chem. Phys., 1960, v. 33, p. 1849.
704. G. K. Johnson, H. M. Feder, W. N. Hubbard, J. Phys. Chem., 1966, v. 70, p. 1.
705. В. А. Кириллин, А. Е. Шейндлин, В. Я. Чеховской, В. А. Петров. — ЖФХ, 1963, т. 37, с. 2249.
706. T. Kurosawa, R. Hasegawa, T. Yagihashi, Trans. Jap. Inst. Metals, 1965, v. 6, p. 229.
707. С. М. Летун, П. В. Гельд, Н. Н. Серебренников, Изв. АН СССР, Металлы, 1965, N 6, с. 137.
708. M. Lim, A. W. Searcy, J. Phys. Chem., 1966, v. 70, p. 1762.
709. A. C. McLeod, Trans. Faraday Soc., 1965, v. 63, p. 300.
710. A. D. Mah, US Bur. Mines, Rep. Inv. No. 6518 (1965).
711. A. D. Mah, US Bur. Mines, Rep. Inv. No. 6727 (1966).

712. R. A. McDonald, 21th Ann. Calorimetry Conf., Univ. Colorado, 1966.
713. R. A. McDonald, D. R. Stull, J. Phys. Chem., 1961, v. 65, p. 1918.
714. М. П. Морозова, Т. А. Столярова. — «Вестник ЛГУ», Сер. физ. химии, 1964, т. 19, № 16, с. 150.
715. K. M. Myles, A. T. Aldred, J. Phys. Chem., 1964, v. 68, p. 64.
716. А. Б. Никольский, А. Н. Рябов. — ЖНХ, 1965, т. 10, с. 3.
717. P. A. G. O'Hare, W. H. Hubbard, Trans. Faraday Soc., 1966, v. 62, p. 2709.
718. P. A. G. O'Hare, J. L. Settle, W. N. Hubbard, Trans. Faraday Soc., 1966, v. 62, p. 558.
719. E. M. Otto, J. Electrochem. Soc., 1964, v. 111, p. 88.
720. E. L. Pace, J. S. Moser, J. Chem. Phys., 1963, v. 39, p. 154.
721. Б. И. Панфилов, Н. Н. Федосеев. — ЖНХ, 1964, т. 9, с. 2685. 2693, 1965, т. 10, с. 3.
722. L. B. Pankratz, W. W. Weller, E. G. King, US Bur. Mines, Rep. Invest. No. 6861 (1966).
723. H. A. Porte, E. Greenberg, W. N. Hubbard, J. Phys. Chem., 1965, v. 69, p. 2308.
724. H. Rau, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 1965, v. 69, p. 731.
725. P. M. Robinson, M. B. Weaver, Trans. Met. Soc. AIME, 1966, v. 236, p. 814.
726. P. Roy, PhD thesis, Univ. Calif., Aug. 1964.
727. Е. М. Савицкий, В. Ф. Терехова, Д. Н. Наумкин. — «Успехи физ. наук», 1963, т. 6, с. 123.
728. K. Schwerdtfeger, H. J. Engell, Arch. Eisenhüttenw., 1964, v. 35, p. 533.
729. H. E. Schwiete, G. Ziegler, Ber. Dtsch. Keram. Ges., 1958, v. 35, p. 193.
730. С. А. Семенович. — ЖПХ, 1957, т. 30, с. 933.
731. R. J. Sime, J. Phys. Chem., 1963, v. 67, p. 501.
732. E. Sirtl, Z. Naturforsch., 1966, v. 21a, p. 2001.
733. H. Slaby, J. Terpilowski, Bull. Acad. Polon. Sci., Ser. Sci. Chim., 1965, v. 13, p. 319.
734. J. M. Stuve, US Bur. Mines, Rep. Inv. No. 6902 (1967).
735. R. W. Taylor, H. Schmalzried, J. Phys. Chem., 1964, v. 68, p. 2444.
736. J. Terpilowski, H. Slaby, Bull. Acad. Polon. Sci. Ser. Sci. Chim., 1963, v. 11, p. 317.
737. J. D. Tretjakov, H. Schmalzried, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 1965, v. 69, p. 396.
738. А. А. Вечер, В. А. Гейдерих, Я. И. Герасимов. — ЖФХ, 1965, т. 39, с. 2145.
739. E. F. Westrum, H. G. Carlson, F. Gronvold, A. Kjekshus, J. Chem. Phys., 1961, v. 35, p. 1670.
740. E. F. Westrum, G. A. Clay, J. Phys. Chem., 1963, v. 67, p. 2385.
741. R. E. Yates, M. A. Greendaum, M. Farber, J. Phys. Chem., 1964, v. 68, p. 2682.
742. K. F. Zmbov, J. L. Margrave, J. Chem. Phys., 1966, v. 45, p. 3167.
743. T. Nozaki, M. Shimoji, K. Niwa, Trans. JIM, 1966, v. 7, p. 52.
744. T. Nozaki, M. Shimoji, K. Niwa, Berichte Bunsenges., 1966, v. 70, p. 207.
745. H. Hoshino, Y. Nakamura, M. Shimoji, K. Niwa, Berichte Bunsenges., 1965, v. 69, p. 114.
746. M. Nagamori, M. Kameda, Nippon Kinzoku Gakkai Shi, 1965, v. 26.
747. A. S. Abbasov (А. С. Аббасов), Teddington, NPL, DCS Report 8.
748. А. С. Аббасов и др. — ДАН СССР, 1964, т. 156, с. 1140.
749. G. P. Adams, J. L. Margrave, P. W. Wilson, J. Chem. Thermodyn., 1970, v. 2, p. 741.
750. V. V. Akhachinski et al. «Thermodynamics», IAEA, Vienna, 1962, p. 309.
751. C. B. Alcock, P. Grieveason, J. B. Cornish, Thermodynamics of Nucl. Mat., IAEA, 1965, v. 1, p. 211.
752. В. М. Амосов. — Изв. вузов, Цветная металлургия, 1963, т. 6, с. 103.
753. R. J. L. Andon, J. F. Martin and K. C. Mills, J. Chem. Soc. (A), 1971, p. 1788.
754. R. J. L. Andon, K. C. Mills, J. Chem. Thermodyn., 1971, v. 3, p. 583.

755. Atomic Energy Reviews, IAEA, Vienna; No. 1 «Plutonium» (M. H. Rand) 1966; No. 2 «Niobium» (V. I. Lavrentev and Ya. I. Gerassimov) 1968; No. 3 «Tantalum» (Ya. I. Gerassimov and V. I. Lavrentev) 1972; No. 4 «Beryllium» (P. J. Spencer) 1973; No. 5 «Thorium» (M. H. Rand) 1974. Techn. Rep. No. 14, 1963.
756. F. B. Baker, E. J. Huber, C. E. Holley, N. H. Krikorian, J. Chem. Thermodyn., 1971, v. 3, p. 77. K. A. Beckers, K. Plieth, I. N. Stranski, Progress in Inorganic Chemistry, 1962, v. 4, p. 1. Interscience Publishers, New York and London.
757. W. E. Bell, M. Tagami, J. Phys. Chem., 1966, v. 70, p. 3736.
758. O. Bernard, I. Ansara, Rapport LTCM—1974—TM—02, ENSEEG—BP44—38401, St. Martin d'Hères, France.
759. Z. Bieganski, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 1971, v. 76, p. 1183.
760. W. Biltz, M. Heimbrecht, Z. anorg. allg. Chem., 1938, v. 237, p. 132.
761. R. Blanchnik, Ph. D. thesis, TH Clausthal—Zellerfeld, 1967.
762. R. Blanchnik, R. Igel, P. Wallbrecht, Z. Naturforsch., 1974, v. 29, p. 1198.
763. R. Blanchnik, A. Schneider, J. Chem. Thermodyn., 1971, v. 3, p. 227.
764. Б. Н. Бокерия, Д. Ш. Цагарейшвили, Г. Г. Гвелезиани. — ДАН Груз. ССР, 1970, т. 58, с. 369, 601.
765. L. Brewer, G. R. Somayajulu, E. Brackett, Chem. Rev., 1963, v. 63, p. 111.
766. G. M. Campbell et al. Pt. 1970. D. Caplan, M. J. Fraser and A. A. Burr, «Ductile Cr a. Alloys», Nat. Met. Congr., Philadelphia, Oct. 1955.
767. I. Chadwick, R. J. Irving, A. Sousa—Alonso, J. Chem. Thermodyn., 1970, v. 2, p. 611.
768. J. C. Chan, C. B. Alcock, K. T. Jacob, Can. Met. Quart., 1973, v. 12, p. 439.
769. T. G. Chart, High Temp.—High. Press., 1973, v. 5, p. 241; Metal Sci., 1974, v. 8, p. 344; 1975, v. 9, p. 504.
770. D. Chatterji, R. W. Vest, J. Amer. Chem. Soc., 1971, v. 54, p. 73.
771. D. Cubicciotti, H. Eding, J. Phys. Chem., 1965, v. 69, p. 3621.
772. D. Cubicciotti, Inorg. Chem., 1968, v. 7, p. 208—11.
773. D. Cubicciotti, J. Electrochem. Soc., 1968, v. 115, p. 1138.
774. L. Deniel et al., Compt. rend., 1971, v. 212, p. 1855.
775. H. D. Dannöhl, PhD thesis, Stuttgart, 1970.
776. D'Ans—Lax, «Taschenbuch für Chemiker und Physiker», Springer—Verlag, 1967.
777. C. Deenadas et al., J. Phys. Chem. Solids, 1971, v. 32, p. 1853.
778. E. S. Domalski, G. T. Armstrong, J. Res. Nat. Bur. Stand., 1967, v. 71A, p. 307.
779. Г. П. Дудчик, О. Г. Поляченко, Г. И. Новиков. — ЖФХ, 1971, т. 45, с. 409.
780. A. S. Dworkin, M. A. Bredig, High Temp. Sci., 1971, v. 3 (1), p. 81; J. Phys. Chem., 1968, v. 72, p. 1277.
781. J. M. Eldridge, E. Miller, K. L. Komarek, Trans. Met. Soc., 1965, v. 233, p. 1303; 1967, v. 239, p. 570.
782. В. Н. Еременко и др. — ЖФХ, 1971, т. 45, с. 1129.
783. —
784. А. Д. Финогенов. — ЖФХ, 1971, т. 45, № 6, с. 900.
785. G. C. Fitzgibbon, C. E. Holley, J. Chem. Eng. Data, 1968, v. 13, p. 63.
786. A. E. Flotow et al., J. Chem. Phys., 1969, v. 51, p. 583.
787. J. I. Franco, H. J. Kleykamp, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 1971, v. 73, p. 934; 1971, v. 76, p. 691.
788. D. R. Frederickson, M. C. Chasanov, J. Chem. Thermodyn., 1971, v. 3, p. 693.
789. D. R. Frederickson et al., High Temp. Sci., 1970, v. 3 (3), p. 299.
790. J. Fuger, D. Brown and J. E. Eazy, J. Chem. Soc. (A), 1969; Inorg. Phys. Theor., p. 2995.
791. G. Gattow, B. Krebs, Z. anorg. allg. Chem., 1963, v. 322, p. 113.
792. L. M. Gedansky, G. L. Bertrand, L. G. Hepler, J. Chem. Eng. Data, 1967, v. 12, p. 135.

793. В. П. Глыбин, Р. Б. Добротин. — ЖФХ, 1971, т. 45, с. 898.
794. N. A. Gokcen, S. Fujishiro, Trans. AIME, 1963, v. 227, p. 542.
795. О. С. Горелкин и др. — ЖФХ, 1972, т. 46, с. 431.
796. L. B. Pankratz, W. W. Weller, US Bur. Mines, Rep. Inv. No. 7280, 1969.
797. P. Gross, C. Hayman, Fulmer Res. Inst., Private communications, 1970—1973.
798. P. Gross, C. Hayman, M. C. Stuart, Trans. Faraday Soc., 1969, v. 65, p. 2628, 2856.
799. S. K. Gupta, J. Phys. Chem., 1969, v. 73, p. 4086.
800. «Handbook of Chemistry and Physics» 49th edition, Chemical Rubber Co., 1968—9.
801. H. Haraldsen, Z. anorg. allg. Chem., 1939, v. 240, p. 337.
802. A. V. Hariharan, H. A. Eick, High Temp. Sci., 1971, v. 3, p. 123.
803. L. G. Hepler, J. Am. Chem. Soc., 1958, v. 80, p. 6181.
804. —
805. H. Holleck, P. H. Kleykamp, J. Nucl. Mat., 1970, v. 35, p. 158.
806. C. E. Holley Jr., E. K. Storms, «Thermodynamics of Nuclear Materials», 1967, pp. 387—426, IAEA, Vienna, 1968.
807. —
808. E. J. Huber, G. C. Fitzgibbon, C. E. Holley, J. Chem. Thermodyn, 1971, v. 3, p. 643.
809. E. J. Huber, C. E. Holley, W. G. Whiteman, J. Chem. Thermodyn. 1969, v. 1, p. 579.
810. K. T. Jacob, C. B. Alcock, J. Am. Ceram. Soc., 1975, v. 8, p. 192.
811. K. T. Jacob, C. B. Alcock, Rev. Int. Hautes. Temp. Refract. 1976, v. 13.
812. K. T. Jacob, C. B. Alcock, Met. Trans. B, 1975, v. 6B, p. 215.
813. K. T. Jacob, C. B. Alcock, 1975.
814. K. T. Jacob, J. C. Chan, J. Electrochem. Soc., 1974, v. 121, p. 534.
815. K. T. Jacob, Thermochemica Acta, 1976, v. 1, p. 76.
816. K. T. Jacob, C. B. Alcock, High Temp.—High Press., 1975, v. 7, p. 43.
817. JANAF Thermochemical Tables, Michigan; US Department of Commerce/National Bureau of Standards/Institute for Applied Technology, 1965—68, Juni 1971. Supplements 1974, 1975.
818. G. K. Johnson et al., J. Chem. Phys., 1969, v. 1, p. 89.
819. I. Johnson, H. M. Feder, Trans. Met. Soc. AIME, 1962, v. 224, p. 468.
820. G. P. Johnes; частное сообщение, 1973.
821. A. S. Jordan, J. Electrochem. Soc., 1971, v. 118, p. 1362.
822. М. Х. Карапетьянц, М. Л. Карапетьянц. «Основные термодинамические константы неорганических и органических веществ», М., «Химия», 1968. 325 с. с ил.
823. I. Y. Kashkooli, Z. A. Munir, High Temp. Sci., 1972, v. 4, p. 82.
824. О. В. Кедровский, И. В. Ковтуненко, Е. В. Киселева, А. А. Бундель. — ЖФХ, 1967, т. 41, с. 414.
825. И. Г. Керимов и др. — ЖФХ, 1972, т. 45, с. 1118.
826. E. G. King, A. D. Mah, L. B. Pankratz, INCRA—Series on Metallurgy of Copper, Vol. 2, 1973, Copper Res. Assn. and US Bur. Mines.
827. Е. П. Кирпичев и др. — ЖФХ, 1971, т. 45, с. 860.
828. H. Kleykamp, Z. phys. Chem. Ffm., 1969, v. 67, p. 277.
829. О. J. Kleppa, A. Navrotsky, J. Inorg. nucl. Chem., 1968, v. 30, p. 479.
830. В. С. Козан. — ЖФХ, 1971, т. 45, № 3, с. 4055, № 6, с. 891.
831. Н. И. Колбин, В. М. Самойлов. — ЖНХ, 1969, т. 14, с. 330.
832. В. П. Корнеев, В. В. Глушкова, Е. К. Келев. — «Изв. АН СССР», Неорганические материалы, 1971, № 7, с. 886.
833. В. Н. Кострюков, И. Н. Калининкина. — ЖФХ, 1964, т. 38, с. 422.
834. К. С. Краснов, Н. В. Каросева. — «Оптика и спектроскопия», 1965, т. 19, с. 14.
835. H. J. Krisching, K. Plieth, I. N. Stranski, Z. Kristallographie, 1955, v. 106, p. 172.
836. O. L. Kruger, H. Sewage, J. Chem. Phys., 1968, v. 49, p. 4540.
837. Pan Kuan, J. Chinese Soc. Taiwan, Ser. 11, 1954, v. 1, p. 1.

838. P. Kubaschewski, H. Nöling, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 1973, v. 77, p. 70.
839. O. Kubaschewski, G. Heymer, Trans. Faraday Soc., 1960, v. 56, p. 473.
840. O. Kubaschewski, High Temp.—High Press., 1972, v. 4, p. 1, NPL—DCS Rep. 10, 18, 21 (1971—1973).
841. Ф. А. Кузнецов, Т. Н. Резухина. — ЖФХ, 1960, т. 34, с. 1010; 1961, т. 35, с. 956. Ф. А. Кузнецов, Т. Н. Резухина, О. Голоушенко. — ЖФХ, 1960, т. 34, с. 9; 1962, т. 36, с. 1364.
842. В. Ю. Леонидов, Т. Н. Резухина, И. А. Березникова. — ЖФХ, 1960, т. 34, с. 1562, 1862.
843. А. И. Леонов и др. — ЖНХ, 1969, т. 14, с. 334.
844. А. С. Львова, Н. Н. Федосеев. — ЖФХ, 1965, т. 39, с. 1091.
845. Г. М. Лукашенко, Р. И. Полотняная. — ЖФХ, 1971, т. 45, № 9, с. 1358.
846. W. G. Lyon, E. F. Westrum, M. Chavret, J. Chem. Thermodyn. 1971, v. 3, p. 571.
847. A. C. MacLeod, J. Inorg. Nucl. Chem., 1971, v. 33, p. 2419.
848. A. D. Mah, US Bur. Mines, Rep. Invest., 1966, No. 6727.
849. J. F. Martin, F. Müller, O. Kubaschewski, Trans. Faraday Soc., 1970, v. 66, p. 1065.
850. S. U. Martosudirdjo, J. N. Pratt, Thermochim. Acta, 1974, v. 10, p. 23.
851. О. П. Мчедлов—Петросян, В. И. Бабушкин, Г. М. Мамеев, «Термодинамика силикатов».
852. G. M. Mehrotra, M. G. Froberg, P. M. Mathew, M. L. Kapoor, Scripta Metall., 1973, v. 7, p. 1047.
853. Б. Т. Мелех и др. — ЖФХ, 1971, т. 45, № 8, с. 1144.
854. K. C. Mills. Thermodynamic Data for Inorganic Sulphides, Selenides and Tellurides, Butterworth, London, 1974.
855. K. C. Mills, J. Chem. Thermodyn., 1972, v. 4, p. 903.
856. K. C. Mills, High Temp.—High Press., 1972, v. 4, p. 371.
857. F. Müller, O. J. Kleppa, J. Inorg. Nucl. Chem., 1973, v. 35, p. 2673.
858. В. Г. Мурадов, П. В. Гельд, П. В. Кочеров. — ЖФХ, 1967, т. 41, с. 576.
859. M. Nagamori, F. Habashi, Metall. Trans., 1974, v. 4, p. 523.
860. Nat. Bureau of Standards: NSRDS—Sulfates, 1966, 30 Carbonates, 1969.
861. National Bureau of Standards, Technical News Bulletin, January 1971. CODATA Bulletin, No. 10, December 1973. CODATA Special Report, No. 3, September 1975.
862. J. M. Neil, A. Navrotsky, O. J. Kleppa, Inorg. Chem., 1971, v. 10, p. 2076.
863. B. G. Newland, R. A. Shelton, J. Less. — Comm. Met., 1970.
864. D. B. Novotny, J. F. Smith, J. Inst. Met., 1963, v. 92, p. 122.
865. F. L. Oetting, Chem. Rev., 1967, v. 67, p. 261.
866. I. R. Ogren, N. J. Magnani, J. F. Smith, Trans. Met. Soc. AIME, 1967, v. 239, p. 766.
867. P. A. G. O'Hare, A. C. Wahl, J. Chem. Phys., 1972, v. 56, p. 4513, 4516.
868. G. Ondracek, K. Splichal, H. Wedemeyer, Sprechsaal, 1975, v. 108, p. 55.
869. А. А. Опаловский и др. — ЖФХ, 1971, т. 45, с. 1197.
870. H. Oppermann, Z. anorg. allg. Chem., 1967, v. 356, p. 1.
871. L. B. Pankratz, W. W. Weller, US Bur. Mines, Rep. Invest. No. 6687, 1965; 7280, 1960.
872. И. Е. Пауков, Л. М. Хриплович, А. Б. Попов. — ЖФХ, 1970, т. 44, с. 309.
873. M. Pfeiffer, H. J. Spangenberg, Z. Phys. Chem. (Leipzig), 1966, v. 232, p. 47.
874. B. Predel, D. Rothacker, Thermochimica Acta, 1972, v. 3, p. 471.
875. B. Predel, H. Ruge, Thermochimica Acta, 1972, v. 3, p. 411.
876. См. ссылки 23—27.
877. A. V. R. Rao, V. B. Tare, Scripta Met., 1977, v. 5, p. 807.
878. B. S. Rao, V. V. Dadape, High Temp. Sci., 1971, v. 3, p. 1.
879. R. Rasch, Sprechsaal, 1970, v. 103, p. 117.
880. H. Rau, J. Chem. Thermodynamics, 1975, v. 7, p. 27.
881. H. Rau, J. Less. — Comm. Metals, 1971, v. 24, p. 291. Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 1967, v. 71, p. 716.

882. Л. А. Резникокий и др. — ЖФХ, 1971, т. 45, с. 529.
883. Т. Н. Резухина, Диссертация, Москва, 1968.
884. Т. Н. Резухина, Б. С. Покареев. — Ж. хим. термодин., 1971, т. 3, с. 369.
885. R. Richelmi, M. Laffitte, Compt. rend., 1967, v. 265, p. 541.
886. W. A. Roth, H. Berendt, G. Wirths, Z. Elektrochem., 1941, v. 47, p. 185.
887. H. Said, R. Castanet, H. V. Kehiaian, J. Less. — Comm. Metals (in Press).
888. В. В. Самаховол и др. — ЖФХ, 1971, т. 45, № 8, с. 1171.
889. М. И. Сандакова и др. — ЖФХ, 1971, т. 45, с. 901.
890. H. Schäfer, H. Bruderreck, B. Morcher, Z. anorg. allg. Chem., 1967, v. 352, p. 122.
891. H. Schäfer, A. Tebben, W. Gerhard, Z. anorg. allg. Chem., 1963, v. 32, p. 41.
892. H. L. Schick, Thermodynamics of Certain Refractory Compounds, Academic Press, New York, 1966.
893. K. Schwitzgebel, P. S. Lowell, T. B. Parsons, K. J. Stadeck, J. Chem. Eng. Data, 1971, v. 16, No. 4, p. 418.
894. Т. М. Севастьянова, Н. В. Карпенко. — ЖФХ, 1971, т. 45, с. 1044.
895. А. А. Цукраев, И. Н. Балакирева, А. А. Воскресенский. — ЖОХ, 1961, т. 31, с. 1773.
896. А. А. Шидловский, И. Н. Балакирева, А. А. Воскресенский. — ЖФХ, 1971, т. 45, с. 1060.
897. E. Sibbing, H. Schäfer, Z. anorg. allg. Chem., 1974, v. 410, p. 67.
898. Н. Н. Сирота, Е. М. Смоляренко. — Изв. АН СССР, 1968, № 2, с. 234.
899. W. H. Smith, General Electric Res. Lab., Rep. No. 57—RL—1816, Oct. 1957.
900. K. E. Spear, H. Schäfer, P. W. Gilles, 3rd Intern. Symposium on High Temperature Technology, 1967 (Asilomov in Pacific Grave, California), USA, Butterworth, London, 1967.
901. F. H. Spedding, D. C. Henderson, J. Chem. Phys., 1971, v. 54, p. 1276, 2476.
902. P. J. Spencer, The Thermodynamic Properties of Silicates and Alkali Metal Alloys, Teddington, NPL, DCS Reports 21 and 10; частное сообщение, 1976.
903. R. D. Srivastava, M. Farber, J. Phys. Chem., 1971, v. 75, p. 1760.
904. L. A. Stretz, R. G. Batista, Metall. Trans., 1974, v. 5, p. 921.
905. D. R. Stull, D. L. Hildenbrand, F. L. Oetting and G. C. Sinke, J. Chem. Eng. Data, 1970, v. 1, No. 1, p. 52.
906. И. В. Тананаев, В. К. Горохов, Н. М. Селиванова и Н. К. Большакова. — «Неорг. материалы», 1968, т. 4, с. 2124.
907. Термические константы веществ (под ред. В. П. Глушко и В. А. Медведева: Часть 1 (1965), Часть 2 (1966), Часть 3 (1968), Часть 4, раздел 1 (1970), раздел 2 (1971), Часть 5 (1971), Часть 6, раздел 1 (1972), раздел 2, (1973) Изд. АН СССР, Москва.
908. N. A. Tavorov et al., Handbook of Phase Diagrams of Silicate Systems, Israei Program for Scientific Translations, Jerusalem, 1972.
909. Д. Ш. Цагарейшвили, Г. Г. Гвелезиани. — Изв. АН СССР «Неорганич. материалы», 1971, т. 4, с. 1878.
910. J. O. Tveekrem, M. S. Chandrasekharaiah, J. Electrochem. Soc., 1969, v. 115, p. 1021.
911. V. Vasantaree, Thesis, Imp. Coll., London, 1971.
912. V. P. Vasilev, H. Grayson—Smith, Canad. J. Research. Chem., 1950, v. 2 BA, p. 367.
913. В. П. Васильев и др. — «ЖФХ», 1971, т. 45, с. 1169.
914. Y. Virmani, H. A. Skinner, Manchester Univ., частное сообщение.
915. А. М. Воробьев, Г. В. Евосеева, Л. В. Зенкевич. — ЖФХ, 1971, т. 45, с. 2650.
916. А. М. Воробьев, А. Ф. Бровьер. — ЖФХ, 1971, т. 45, № 9.
917. Г. Ф. Воронин. — ЖФХ, 1971, т. 45, с. 2100.
918. D. D. Wagman, W. H. Evans, V. B. Parker, I. Halow, S. M. Bailey and R. H. Schumm, Selected Values of Chemical Thermodynamic Properties,

National Bureau of Standards, Technical Note 270-3/7, Washington, 1968-73.

919. D. E. Wilcox, Thesis, quoted by K. J. Sladek, J. Chem. Eng. Data, 1971, v. 16, p. 418.
920. D. E. Work, H. A. Eick, J. Phys. Chem., 1970, v. 74, p. 3130.
921. В. М. Жданов. — ЖФХ, 1971, т. 45, с. 1356.
922. R. Blachnik et al., см. ссылку 762.
923. П. Н. Бокерия и др. — ДАН Груз. ССР, 1970, т. 58, с. 601.
924. D. Cubicciotti, H. Eding, J. Phys. Chem., 1965, v. 69, p. 3621.
925. W. A. Dench, O. Kubaschewski, J. Iron Steel Inst., 1963, v. 201, p. 140.
926. L. Denielu et al., Compt. rend., 1971, v. 272, p. 1855.
927. A. S. Dworkin, M. A. Bredig, High Temp. Sci., 1971, v. 3, p. 81.
928. J. L. Holm, Acta chem. Scand., 1968, v. 22, p. 361.
929. C. E. Kaylor et al., J. Am. Chem. Soc., 1959, v. 81, p. 4172.
930. P. Kubaschewski, H. Nölting, Ber. Bunsenges. Physik. Chemie, 1973, v. 77, p. 70.
931. В. Я. Леонидов, Т. Н. Резухина, И. А. Березникова. — ЖФХ, 1960, т. 34, с. 1562.
932. M. Lim, A. W. Searcy, J. Phys. Chem., 1966, v. 70, p. 1762.
933. A. V. R. Rao, V. B. Tare, Scripta Met., 1971, v. 5, p. 807.
934. H. Rau, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 1965, v. 69, p. 731.
935. R. Richelmi, M. Laffitt, Compt. rend., 1967, v. 265, p. 541.
936. Т. Н. Севастьянова, Н. В. Карпенко. — ЖФХ, 1971, т. 45, с. 1044.
937. F. W. Spedding, D. C. Henderson, J. Chem. Phys., 1971, v. 54, p. 2476.
938. E. E. Shpilrain, D. N. Kagan, L. S. Barkhatov, High Temp. — High Press., 1972, v. 4, p. 605.
939. W. T. Thompson, S. N. Flengas, Can. J. Chem., 1971, v. 49, p. 1550.
940. Р. А. Яковлева, Т. Н. Резухина. — ЖФХ, 1960, т. 34, с. 819.
941. Б. Я. Березин, В. Я. Чеховской, А. Е. Шейншлин. — Ж. высоких температур, 1972, т. 4, с. 473.
942. J. S. Bindford, J. M. Strohmeyer, and T. H. Hebert, J. Phys. Chem. 1967, v. 71, p. 2404.
943. C. Vasileff, H. Grayson-Smith, Can. J. Res., 1950, v. 28A, p. 367.
944. I. Barin, O. Knacke, Thermodynamical Properties of Inorganic Substances, Springer, Berlin and Verl. Stahlisen Düsseldorf, 1973 and 1977.
945. J. V. Smith, D. Chatterji, J. Amer. Ceram. Soc., 1973, v. 56, p. 288.
946. D. Chatterji, R. W. Vest, J. Amer. Ceram. Soc., 1972, v. 55, p. 575.
947. D. Chatterji, J. V. Smith, J. Electrochem. Soc., 1973, v. 120, p. 889.
948. J. J. Byerley, W. K. Teo, Trans. AIME, 1973, v. 4, p. 419.
949. L. Elford, F. Müller, O. Kubaschewski, Z. Elektrochem., 1969, v. 73, p. 601.
950. J. F. Counsell, E. B. Lees, P. J. Spencer, Metallurgical Chemistry, Proc. Symp. Brunel Univ. and NPL, 1971, HMSO, 1972, p. 451.
951. F. Müller, O. Kubaschewski, High Temp.—High Press., 1969, v. 1, p. 543.
952. O. Kubaschewski, T. G. Chart, J. Trans. Metals, 1964-65, v. 93, p. 329.
953. H. B. Bell, J. P. Hajra, F. H. Pulland, P. J. Spencer, Met. Sci. J., 1973, v. 7, p. 185.
954. T. G. Chart, NPL Report, Chem., 18, August 1972.
955. N. H. Santander, O. Kubaschewski, High. Temp.—High Press., 1975, v. 7, p. 573.
956. B. Predel, E. Zehnpfund, Z. Metallk., 1973, v. 64, p. 782.
957. B. Predel, D. W. Stein, Z. Naturforsch., 1971, v. 26a, p. 722.
958. O. Kubaschewski, J. F. Counsell, Monatsh. Chemie, 1971, v. 102, p. 1724.
959. T. G. Chart, High Temp.—High Press., 1970, v. 2, p. 461.
960. F. H. Hayes, F. Müller, O. Kubaschewski, J. Inst. Metals, 1970, v. 98, p. 20.
961. B. Predel, W. Stein, Z. Naturforsch., 1971, v. 26a, p. 722.
962. D. J. Fray, частное сообщение, 1972.
963. O. Kubaschewski, NPL—DCS Rep. 2, November 1968.
964. D. A. R. Kay, A. K. Mohanty, Metall. Trans., 1970, v. 1, p. 303.
965. R. Castanet, Y. Claire, M. Laffitte, J. Chim. Phys., 1971, v. 7-8, p. 1133.

966. R. Castanet, Int. DATA Series (D), 1975.  
967. H. Sakao, J. F. Elliott, Met. Trans., 1974, v. 5, p. 2063.  
968. K. Hack, Diplomarbeit, Techn. Hochschule, Aachen, 1976.  
969. E. Zaleska, Roczn. Chem., 1974, v. 48, p. 195.  
970. B. Predel, D. W. Stein, J. Less. — Comm. Metals, 1971, v. 24, p. 159.  
971. P. J. Spencer, Thermodynamic Properties of Alkali Metal Alloys, NPL—DCS Report No. 10, March 1971.  
972. K. H. Geiger, Doktordissertation, Techn. Hochschule, Aachen, 1976.  
973. P. J. Spencer, F. H. Putland, J. Iron Steel Inst., 1973, p. 293.  
974. F. Müller, F. H. Hayes, J. Chem. Thermodyn., 1971, v. 3, p. 599.  
975. K. H. Geiger, см. ссылку 972.  
976. C. Bergman et al., Rev. Int. Hautes Temper. Refract, 1971, v. 8, p. 205.  
977. O. Kubaschewski, NPL—DCS Report 7, 1970.  
978. Л. А. Жаркова, Т. Н. Резухина. — ЖФХ, 1958, т. 22, с. 2233.  
979. B. W. Howlett, S. Misra, M. B. Bever, Trans. Met. Soc. AIME, 1964, v. 230, p. 1367.  
980. O. Knacke, F. Mueller, E. van Rensen, Z. Phys. Chem., 1972, v. 80, p. 82.  
981. A. Kubik, C. B. Alcock, Metal Sci. J., 1967, v. 1, p. 19.  
982. A. A. Boni, J. Electrochem. Soc., 1966, v. 113, p. 1089.  
983. G. A. Gray, R. J. Sime, J. Chem. Eng. Data, 1965, v. 10, p. 176.  
984. H. Lim, A. W. Searcy, J. Phys. Chem., 1966, v. 70, p. 1762.



## ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие к русскому изданию . . . . .	5
<b>Глава I. Теоретические основы</b> . . . . .	<b>7</b>
1. Закон действующих масс . . . . .	7
2. Термодинамические функции . . . . .	9
3. Растворы . . . . .	29
<b>Глава II. Экспериментальные методы</b> . . . . .	<b>57</b>
1. Калориметрические методы . . . . .	59
2. Равновесные системы, включающие газовую фазу . . . . .	96
3. Электродвижущие силы . . . . .	126
<b>Глава III. Оценка термохимических данных</b> . . . . .	<b>142</b>
1. Теплоемкости . . . . .	142
2. Теплоты и энтропии превращения, плавления и испарения . . . . .	146
3. Энтропия и изменения энтропии . . . . .	149
4. Теплоты образования . . . . .	153
<b>Глава IV. Примеры применения термохимии к решению металлургических задач</b> . . . . .	<b>166</b>
1. Факторы охлаждения . . . . .	166
2. Реакции алюминотермического типа . . . . .	167
3. Хлорирование оксидов металлов . . . . .	169
4. Свободное испарение оксида в вакууме . . . . .	170
5. Восстановление оксида магния кремнием . . . . .	171
6. Перенос карбида кремния в газовой фазе . . . . .	173
7. Оценка термохимических параметров . . . . .	175
8. Расчет диаграмм состояния . . . . .	182
9. Тройные диаграммы . . . . .	184
10. Раскисление железа . . . . .	186
11. Рафинирование железа . . . . .	187
12. Рафинирование свинца . . . . .	189
13. Обезуглероживание железохромуглеродистых и железокремний-углеродистых жидких сплавов . . . . .	192
14. Взаимодействие металлов с огнеупорами . . . . .	194
15. Окисление сплавов на основе платины и золота . . . . .	198
16. Окисление железохромовых сплавов . . . . .	200
<b>Глава V. Термохимические данные</b> . . . . .	<b>202</b>
1. Теплоты образования, энтропии и теплоты плавления . . . . .	202
2. Давления паров . . . . .	203
3. Теплоемкости . . . . .	203
4. Общая часть . . . . .	204
5. Вычисления энергии Гиббса . . . . .	205
6. Данные для металлических растворов . . . . .	207
Приложения . . . . .	208
Библиографический список . . . . .	356

966. R.  
967. H.  
968. K.  
969. E.  
970. B.  
971. P.  
NI  
972. K.  
973. P.  
974. F.  
975. K.  
976. C.  
977. O.  
978. Л.  
979. В.  
р.  
О.  
980.  
981. А.  
982. А.  
983. G.  
984. H.

О. КУБАШЕВСКИЙ, С. Б. ОЛКОКК

## МЕТАЛЛУРГИЧЕСКАЯ ТЕРМОХИМИЯ

Перевод с английского  
В. Н. ЛЬВОВОЙ, С. А. МАСЛОВА

Под редакцией докт. хим. наук  
Л. А. ШВАРЦМАНА

ИБ № 2113

Редактор издательства *А. В. Савенков*  
Художественный редактор *А. И. Гофштейн*  
Технический редактор *В. М. Куряева*  
Корректоры: *Л. М. Зинченко, Г. Ф. Лобанова*  
Переплет художника *В. И. Казакова*

---

Сдано в набор 31.07.81. Подписано в печать 08.01.82  
Формат бумаги 60×90<sup>1/16</sup>. Бумага типографская № 2.  
Тарнитура литературная. Печать высокая. Печ. л. 24,5  
Кр.-отт. 24,5 Уч.-изд. л. 35,39. Тираж 2400 экз. Заказ 645. Цена 5 р. 70 к.  
Изд. № 0497

---

Издательство «Металлургия», 119034, Москва, Г-34,  
2-й Обыденский пер., д. 14

Ленинградская типография № 6 ордена Трудового Красного Знамени  
Ленинградского объединения «Техническая книга» им. Евгении Соколовой  
Союзполиграфпрома при Государственном комитете СССР  
по делам издательств, полиграфии и книжной торговли.  
193144, г. Ленинград, ул. Моисеенко, 10.