

УДК 541.11

О ТЕРМОХИМИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЯХ, НЕОБХОДИМЫХ ДЛЯ ВЫБОРА КЛЮЧЕВЫХ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ВЕЛИЧИН

В. А. Медведев, И. Л. Ходаковский

Дан обзор современного состояния экспериментальных исследований, необходимых для вычисления ключевых термодинамических величин. Предложен список веществ, для которых экспериментальные измерения энтальпий образования, энтропий и т. п. особо желательны. Рассмотрены некоторые проблемы расчета стандартных термодинамических величин для растворов. Приведен список международных рекомендаций по ключевым термодинамическим величинам.

Библиография — 50 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	2164
II. Экспериментальные исследования, представляющие особый интерес для выбора ключевых термодинамических величин	2166
III. Приложение	2171

I. ВВЕДЕНИЕ

Термодинамические величины, такие как энтальпия и свободная энергия образования, энтропия, представляют собой систему взаимно связанных величин. Так, энтальпия образования метана зависит от значений энтальпии образования H_2O и CO_2 . Свободная энергия, энтальпия образования и энтропия вещества связаны уравнением $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$. Поэтому, за исключением стандартной энтропии, выбор численного значения термодинамической величины по литературным данным или ее вычисление на основании экспериментальных измерений обычно не могут быть сделаны без определенных расчетов с использованием некоторых других величин. Величины, которые используются в таких расчетах наиболее часто, принято называть ключевыми термодинамическими величинами.

В качестве ключевых величин обычно рассматриваются значения энтальпии образования и энтропии при 298,15 К и энтальпии $H_{298}^\circ - H^\circ(0)$ для таких веществ (базовых), как H_2O (ж, г), CO_2 (г), HF (г), SiO_2 (α -кварц), NH_3 (г), O_2 (г), H (г), B (г), $\text{Cl}^-(aq)$, $\text{SO}_4^{2-}(aq)$, $\text{Na}^+(aq)$, $\text{UO}_2^{2+}(aq)$ и др.; т. е. в качестве базовых веществ обычно выбирают элементы в стандартных состояниях и в состоянии свободных атомов, а также одно — два соединения каждого элемента и ионы в состоянии стандартного водного раствора. Это обусловлено тем, что именно эти величины чаще всего входят в термодинамические циклы и другие расчеты; выбор значений этих величин влияет на численные значения термодинамических свойств для большого числа других веществ. Так, значения энтальпий образования H_2O и CO_2 входят в расчет энтальпий образования огромного числа органических веществ, а значения термодинамических свойств простых водных ионов в стандартном состоянии — в расчет термодинамических характеристик растворов кислот, щелочей, солей, не-

диссоциированных комплексных ионов и многих солей в кристаллическом состоянии.

Очевидно, что выбор ключевых величин приобретает особое значение при подготовке фундаментальных справочных изданий по термодинамическим свойствам веществ, обобщающих накопленный экспериментальный материал. Важнейший принцип построения таких справочников — внутреннее согласование приводимых значений — требует проведения пересчетов результатов всех экспериментальных работ с использованием одних и тех же ключевых величин. При этом нужно учесть, что завершение подготовки таких фундаментальных справочников и их переиздание, как показывает опыт Национального бюро стандартов США^{1,2} и Академии наук СССР^{3,4}, требует около 15 лет. Уже в силу того, что работы по подготовке этих справочников были начаты не одновременно, приводимые в них значения термодинамических свойств базируются на различающихся ключевых величинах. При использовании этих справочников, особенно при проведении расчетов прецизионных экспериментальных измерений, необходимо учитывать эти различия и не допускать использования в расчетах несогласованных между собой значений.

Очевидны все неудобства, возможность недоразумений и путаницы, вносимые различиями в значениях ключевых величин. С целью хотя бы частичного устранения этих недостатков уже сейчас и полного их устранения в будущем, Комитет по численным данным для науки и техники (КОДАТА) при Международном Союзе научных союзов в течение ряда последних лет проводит подготовку единых международных рекомендаций по ключевым термодинамическим величинам. Уже выбраны значения для 125 веществ и завершается подготовка рекомендаций для еще нескольких десятков веществ; эти величины частично были опубликованы (см.^{5,6}). Их полная сводная таблица представлена в приложении в конце настоящей работы.

Одной из целей настоящей работы является привлечение внимания экспериментаторов к этим международным рекомендациям и обсуждение некоторых особенностей их использования при проведении расчетов. Необходимо, чтобы эти рекомендации в будущем стали общим базисом при проведении расчетов результатов экспериментальных измерений и при подготовке справочных изданий. Следует иметь в виду, что широко используемые как источник вспомогательных термодинамических величин справочники^{1,2,3,4} основаны на ключевых величинах, не совпадающих с новыми международными рекомендациями. Поэтому в случае использования последних необходимо соответственно корректировать величины из справочников, что не всегда просто.

Учитывая сложившееся в настоящее время положение, когда в литературе нет единообразия в выборе ключевых величин и справочные издания по термодинамическим свойствам веществ базируются на разных ключевых величинах (к тому же не совпадающих с подготавливаемыми международными рекомендациями), в качестве практического совета можно, по нашему мнению, рекомендовать авторам экспериментальных работ следующее. В тех случаях, когда для проведения пересчетов достаточны (или почти достаточны) ключевые величины, рекомендованные КОДАТА, — использовать их. Но в таких случаях, когда необходимые пересчеты сложны и для них требуются многие величины, кроме рекомендованных КОДАТА, предпочтительнее использовать какой-либо один из упомянутых выше справочников, так как это гарантирует от включения в расчеты несогласованных друг с другом значений. Во всяком случае, в публикациях необходимо указывать, откуда были взяты использованные в расчетах вспомогательные данные (как этого требует

международная резолюция о публикации калориметрических и термодинамических данных⁷⁾. Выполнение этого и других требований резолюции⁷ обеспечивает полноценность публикации, возможность оценки степени достоверности проведенных измерений и возможность проведения пересчетов результатов работ с использованием других ключевых величин.

Можно надеяться, что обсужденное выше путаное положение, создавшееся в результате различия в значениях ключевых термодинамических величин, использованных в справочных изданиях и в отдельных публикациях, будет устранено в сравнительно недалеком будущем, так как примерно в 1980 г. планируется начать подготовку международного справочного издания по термодинамическим свойствам веществ.

II. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ, ПРЕДСТАВЛЯЮЩИЕ ОСОБЫЙ ИНТЕРЕС ДЛЯ ВЫБОРА КЛЮЧЕВЫХ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ВЕЛИЧИН

Основная цель данной работы — попытка привлечь внимание экспериментаторов к некоторым исследованиям, представляющим особый интерес с точки зрения выбора значений ключевых термодинамических величин (и тем самым с точки зрения подготовки будущего международного справочного издания). В ходе уже проведенной работы по подготовке справочных изданий и по выбору ключевых величин были критически проанализированы имеющиеся в литературе данные для широкого круга веществ. При этом было обнаружено, что имеющиеся результаты измерений для ряда важнейших величин недостаточно точны или вообще отсутствуют. Вместе с тем ежегодно публикуются результаты исследований большого числа второстепенных веществ, выбор которых, видимо, определяется случайными причинами. Например, в последние годы выполнен большой цикл работ по определению термодинамических свойств многих десятков селенатов. Однако стандартные энтальпия образования и энтропия селенатного аниона, являющиеся ключевыми величинами, до сих пор надежно не определены и их выбор основан на старых, мало достоверных данных. К сожалению, этот пример не единичен. Поэтому было бы крайне важным, чтобы экспериментаторы учли в планах своих работ необходимость и важность исследований по определению ключевых термодинамических величин. Естественно, такие измерения должны быть особенно тщательными, прецизионными и публикации — достаточно подробными.

Ниже перечисляются некоторые важнейшие экспериментальные измерения, потребность в которых особенно велика, причем в пределах каждого типа измерений вещества расставлены в порядке важности и срочности их изучения.

1. Энтропии кристаллических веществ

Измерения низкотемпературной теплоемкости и определение на их основе стандартных энтропий и энтальпий веществ в конденсированном состоянии особенно важны, так как стандартные энтропии обычно определяются более точно по сравнению с энтальпиями и свободными энергиями образования*, и их использование в расчетах ключевых величин

* Здесь имеется в виду, что типичная погрешность современных измерений стандартной энтропии (если нет каких-либо осложняющих моментов) составляет $\sim 0,1$ э. е. В случае вычисления свободной энергии или константы равновесия при 298 К эта погрешность соответствует погрешности в энтальпии реакции только в 0,03 ккал/моль, которая достигается далеко не в каждом из термодинамических измерений.

почти всегда предпочтительнее других возможных вариантов. Ниже дан список веществ, для которых необходимо провести определение стандартных энтропий S_{298}^0 ; в скобках указаны интервалы температур (в К), в которых теплоемкости этих веществ уже измерены: $\beta\text{-Be}(\text{OH})_2(\text{к})$; $\text{MgCl}_2(\text{к})$ (51—298)⁸; $\text{CaCl}_2(\text{к})$ (51—298)⁸; $\text{PbCl}_2(\text{к})$ (15—206)⁹; $\text{PbF}_2(\text{к})$; $\alpha\text{-PbO}(\text{к, красн.})$ (51—298)¹⁰; $\text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{к})$ (22—99)¹¹ и (100—273)¹²; $\text{HgCl}_2(\text{к})$; $\text{HgO}(\text{к, желт.})$; $\text{SnO}_2(\text{к})$; $\text{SnO}(\text{к})$ (69,6—292,5)¹³; $\text{PuO}_2(\text{к})$ (11—100)¹⁴ и (4—25)¹⁵; $\text{SeO}_2(\text{к})$; (53,5—305)¹⁶; $\alpha\text{-TeO}_2(\text{к})$; $\text{TeO}_3(\text{к})$; $\alpha\text{-Sb}_2\text{O}_3(\text{к, куб.})$ (65—298)¹⁷; $\beta\text{-Sb}_2\text{O}_3(\text{к, ромб.})$ (56,2—298)¹⁸ и (65—298)¹⁷; $\text{Ti}_2\text{O}(\text{к})$; $\text{Ti}_2\text{O}_3(\text{к})$; $\text{MnO}(\text{к})$ (52—298)²⁰; $\text{Mn}_2\text{O}_3(\text{к})$ (50—298)²⁰; $\text{ReO}_2(\text{к})$; $\text{ReO}_3(\text{к})$ (2—100)²¹ и (1,4—4,2)²²; $\text{Tc}_2\text{O}_7(\text{к})$; $\text{PdO}(\text{к})$; $\text{RuO}_4(\text{к})$; $\text{RuO}_2(\text{к})$ (0,54—10)²³; $\text{IrO}_2(\text{к})$ (0,54—10)²³; $\text{OsO}_2(\text{к})$; $\alpha\text{-WCl}_6(\text{к})$; $\text{MoCl}_6(\text{к})$; $\text{Cd}(\text{OH})_2(\text{к})$; $\text{Ta}_2\text{O}_5(\text{к})$ (53,4—294)²⁴; $\text{Au}_2\text{O}_3(\text{к})$.

2. Энтальпии образования

Проведение измерений стандартных энтальпий образования особенно актуально для следующих веществ в конденсированном и газообразном состояниях: $\text{SrO}(\text{к})$, $\text{BaO}(\text{к})$, $\text{SrCl}_2(\text{к})$, $\text{BaCl}_2(\text{к})$, $\text{NO}(\text{г})$, $\text{H}_2\text{S}(\text{г})$, $\text{NH}_4\text{NO}_3(\text{к})$, $\text{NH}_4\text{NO}_2(\text{к})$, $\text{BeO}(\text{к})$, $\alpha\text{-BeCl}_2(\text{к})$, $\text{MgCl}_2(\text{к})$, $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}(\text{к})$, $\text{AlH}_3(\text{к})$, $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}(\text{к})$, $\text{SnO}_2(\text{к})$, $\text{ThF}_4(\text{к})$, $\text{AlCl}_3(\text{к})$, $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}(\text{к})$, $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}(\text{к})$, $\text{TeO}_2(\text{к})$, $\text{TiCl}_3(\text{к})$, $\text{Ti}_2\text{O}(\text{к})$, $\text{Na}_2\text{WO}_4(\text{к})$, $\text{Ti}_2\text{O}_3(\text{к})$, $\text{V}_2\text{O}_5(\text{к})$, $\text{CrCl}_3(\text{к})$, $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}(\text{к})$, $\text{InCl}_3(\text{к})$, $\text{GaCl}_3(\text{к})$, $\text{MoCl}_6(\text{к})$, $\text{ScCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}(\text{к})$, $\text{DyCl}_3(\text{к})$, $\text{LuCl}_3(\text{к})$.

Для большей части из этих веществ основную трудность представляют измерения энтальпии реакции с соответствующими металлами.

Прямое измерение энтальпии образования ионов в стандартном состоянии, (т. е. в бесконечно разбавленном водном растворе) невозможно. Эта величина определяется в результате экстраполяции результатов измерений энтальпии реакции, проведенных при конечных концентрациях растворов к бесконечному разбавлению.

Следует отметить, что в большинстве случаев, в том числе и в фундаментальных справочниках^{2,3}, стандартные тепловые эффекты реакций в растворах при бесконечном разбавлении определяются путем эмпирических экстраполяций соответствующих экспериментальных данных, полученных при определенных ионных силах растворов μ к значению $\mu=0$. Эти экстраполяции не имеют строгой теоретической базы; существуют более строгие пути их проведения, основанные на электростатической теории Дебая — Хюккеля. Как было впервые показано еще в 1949 г.²⁵, при определении вида функциональной зависимости энтальпий разбавления можно воспользоваться уравнением для среднестехиометрических коэффициентов активности электролитов γ_{\pm} в третьем приближении теории Дебая — Хюккеля*:

$$\lg \gamma_{\pm} = - \frac{|z_+ \cdot z_-| S_T \sqrt{\mu}}{1 + B a \sqrt{\mu}} + c\mu + b\mu^2 + \dots, \quad (1)$$

где $S_T = 1,8246 \cdot 10^6 d^{0,5} / (DT)^{1,5}$; $B = 50,294 \cdot 10^8 d^{0,5} (DT)^{-0,5}$; d — плотность воды; D — диэлектрическая постоянная воды; T — температура, К; z_i — заряд i -того иона; $\mu = \frac{1}{2} \sum m_i z_i^2$ — ионная сила раствора; a — «ионный параметр»; c и b — эмпирические коэффициенты.

* Ниже дается только принципиальная схема расчета. Более подробное изложение можно найти в работах^{25, 26}.

Используя известные соотношения:

$$\bar{L}_2 = -\nu RT^2 \left(\frac{\partial \ln \gamma_{\pm}}{\partial T} \right)_{p, \mu}, \quad (2)$$

$$\bar{L}_2 = \varphi_H + m \frac{\partial \varphi_H}{\partial m} \quad (3)$$

и уравнение (1), Оуэн и Бринкли²⁵ получили в общем виде зависимость теплоты разбавления электролитов от ионной силы растворов:

$$\varphi_H = \nu |z_+ \cdot z_-| \varphi_H (D-X) + c_H \mu + b_H \mu^2 + \dots, \quad (4)$$

где $\nu |z_+ \cdot z_-| \varphi_H (D-X)$ — электростатический вклад в теплоту разбавления согласно теории Дебая — Хюккеля, c_H и b_H — эмпирические коэффициенты.

Решая совместно уравнения (1), (2) и (3), Ходаковский и Дорофеева²⁶ независимо от Оуэна и Бринкли получили выражение для $\varphi_H (D-X)$:

$$\varphi_H (D-X) = \frac{S_H}{Ba} J_1 + \frac{W_H}{(Ba)^2} J_2, \quad (5)$$

где

$$J_1 = 1 - \frac{2}{Ba \sqrt{\mu}} + \frac{2 \ln (1 + Ba \sqrt{\mu})}{(Ba)^2 \mu}, \quad (6)$$

$$J_2 = 1 - \frac{4}{Ba \sqrt{\mu}} + \frac{2}{(Ba)^2 \mu} \left[\frac{1}{1 + Ba \sqrt{\mu}} + 3 \ln (1 + Ba \sqrt{\mu}) - 1 \right], \quad (7)$$

причем коэффициенты S_H и W_H являются функциями только температуры и давления и их численные значения приведены в работе²⁶. К этим же уравнениям (5), (6) и (7) можно придти, если в полученное в²⁵ выражение для $\varphi_H (D-X)$ подставить те обозначения, которые приняты в работе²⁶, и провести соответствующие математические преобразования. Таким образом, можно считать, что аналитический вид зависимости (5) установлен достаточно надежно.

Так как уравнение зависимости коэффициентов активности индивидуальных ионов от ионной силы раствора имеет сходный с уравнением (1) вид:

$$\lg \gamma_i = - \frac{z_i^2 S_T \sqrt{\mu}}{1 + Ba \sqrt{\mu}} + c \mu + b \mu^2 + \dots, \quad (8)$$

то, используя предложенный Васильевым²⁹ подход, можно получить уточненные уравнения для расчета стандартного изменения энтальпии (ΔH^0) для любой реакции, в которой принимают участие ионы:

$$\Delta H_\mu - \Delta z^2 \varphi_H (D-X) = \Delta H^0 + \Delta c_H \mu + \Delta b_H \mu^2 + \dots, \quad (9)$$

где ΔH_μ — изменение энтальпии реакции при ионной силе раствора μ ; Δz^2 — алгебраическая сумма квадратов зарядов ионов, принимающих участие в реакции (например, для реакции $\text{CuCl}_2 = \text{Cu}^{2+} + 2\text{Cl}^-$ имеем $\Delta z^2 = 4 + 1 + 1 = 6$).

Применимость уравнения (9) при определении стандартных тепловых эффектов реакций по данным для растворов с высокой ионной силой (до

$\mu=3\div 5$) показана в работах²⁶⁻²⁸. Применение уравнения (9) особенно важно в тех случаях, когда по условиям эксперимента калориметрическое исследование реакции может быть проведено только при высоких ионных силах растворов, например для реакций с участием легко гидролизующихся в слабых кислотах растворах многозарядных катионов.

Следует заметить, что несмотря на то, что в указанных выше работах^{26, 27} было обращено внимание на неточность определения вида функциональной зависимости $\varphi_H(D-X)$ от ионной силы растворов в работе²⁹, до сих пор выведенное в²⁹ уравнение часто используется (см. например,³³⁻³⁵) для расчета стандартных энтальпий реакций. Табл. 1 нагляд-

ТАБЛИЦА 1

Сравнение величин стандартных энтальпий некоторых реакций, вычисленных по уравнению Васильева²⁹ и уравнению (9)

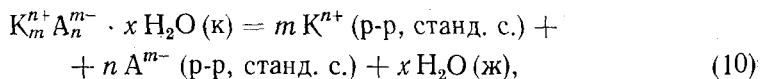
Реакция	Δz^2	ΔH_{298}^0 , ккал/моль		Ссылки
		по уравнению Васильева ²⁹	по уравнению (9)	
$\text{Co (к)} + \text{H}_2\text{O}_2 (\text{p-p}) + 2\text{H}^+ (\text{p-p}) =$ $= \text{Co}^{2+} (\text{p-p}) + 2\text{H}_2\text{O (ж)}$	2	$-104,07 \pm 0,15$	$-104,13 \pm 0,15$	36
$\text{Pb (к)} + \text{H}_2\text{O}_2 (\text{p-p}) + 2\text{H}^+ (\text{p-p}) =$ $= \text{Pb}^{2+} (\text{p-p}) + 2\text{H}_2\text{O (ж)}$	2	$-90,75 \pm 0,20$	$-90,80 \pm 0,20$	30
$\text{PbO (к, ж)} + 2\text{H}^+ (\text{p-p}) = \text{Pb}^{2+} (\text{p-p}) +$ $+ \text{H}_2\text{O (ж)}$	2	$-15,94 \pm 0,07$	$-15,98 \pm 0,07$	30
$\text{Fe (к)} + \frac{3}{2} \text{H}_2\text{O}_2 (\text{p-p}) + 3\text{H}^+ (\text{p-p}) =$ $= \text{Fe}^{3+} (\text{p-p}) + 3\text{H}_2\text{O}$	6	$-147,25 \pm 0,15$	$-147,63 \pm 0,15$	33
$\text{SnCl}_2 (\text{к}) = \text{Sn}^{2+} (\text{p-p}) + 2\text{Cl}^- (\text{p-p})$	6	$-3,22 \pm 0,30$	$-3,58 \pm 0,15$	31
$\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O (к)} = \text{Sn}^{2+} (\text{p-p}) + 2\text{Cl}^- (\text{p-p}) +$ $+ 2\text{H}_2\text{O (ж)}$	6	$1,03 \pm 0,19$	$0,77 \pm 0,07$	31
$\text{Bi (к)} + \frac{3}{2} \text{H}_2\text{O}_2 (\text{p-p}) + 3\text{H}^+ (\text{p-p}) =$ $= \text{Bi}^{3+} (\text{p-p}) + 3\text{H}_2\text{O (ж)}$	6	$-117,7 \pm 1,2$	$-117,97 \pm 0,54$	32
$\text{Bi}_2\text{O}_3 (\text{к}) + 3\text{H}^+ (\text{p-p}) = \text{Bi}^{3+} (\text{p-p}) +$ $+ \frac{3}{2} \text{H}_2\text{O (ж)}$	6	$-30,45 \pm 0,16$	$-29,86 \pm 0,15$	32
$\text{ZrCl}_4 (\text{к}) = \text{Zr}^{4+} (\text{p-p}) + 4\text{Cl}^- (\text{p-p})$	20	$-70,64 \pm 0,29$	$-71,01 \pm 0,60$	34
$\text{ZrBr}_4 (\text{к}) = \text{Zr}^{4+} (\text{p-p}) + 4\text{Br}^- (\text{p-p})$	20	$-73,39 \pm 0,15$	$-73,48 \pm 0,20$	34
$\text{HfCl}_4 (\text{к}) = \text{Hf}^{4+} (\text{p-p}) + 4\text{Cl}^- (\text{p-p})$	20	$-80,14 \pm 0,31$	$-79,30 \pm 0,35$	35

но показывает, что если величина Δz^2 большая, то расхождение в величинах стандартных тепловых эффектов реакций, полученных разными методами экстраполяции, может оказаться значительным и превышать погрешность экспериментальных измерений.

Наиболее сложная задача при определениях стандартных энтальпий образования простых ионов, являющихся ключевыми величинами,— это измерение стандартных энтальпий образования таких легко гидролизующихся катионов, как Al^{3+} , Ga^{3+} , In^{3+} , Tl^{3+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} , Mn^{3+} , U^{4+} , Th^{4+} , Pu^{4+} , Sn^{4+} , Ge^{4+} , Zr^{4+} , Hf^{4+} , и анионов: SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, SeO_3^{2-} , SeO_4^{2-} , TeO_3^{2-} , Te(OH)_6^{2-} , S^{2-} , Se^{2-} , Te^{2-} и др. Определение стандартных энтальпий образования многих из этих ионов можно выполнить, измеряя энтальпии растворения хлоридов соответствующих элементов или окислов в растворах хлорной кислоты или щелочи при таких концентрациях последних, которые достаточны для практически полного подавления гидролиза. Одновременно с этим для количественного учета влияния процессов гидролиза необходимы также калориметрические измерения энтальпий реакций гидролиза в широком интервале ионных сил растворов.

3. Стандартные энтропии ионов в водном растворе

Наиболее надежные значения стандартных энтропий для многих простых катионов и анионов в водном растворе в большинстве случаев определяются по величине ΔS_{298}^0 реакций растворения соответствующих безводных солей или кристаллогидратов в воде, находящихся в равновесии с их насыщенными водными растворами:



а также по величинам стандартной энтропии растворяемой соли, энтропии аниона (или катиона) и энтропии $H_2O (ж)$ (в случае кристаллогидратов). Величина ΔS_{298}^0 в свою очередь рассчитывается по значениям ΔH_{298}^0 и ΔG_{298}^0 для реакции (10). При этом для хорошо растворимых солей надежное определение величины ΔG_{298}^0 возможно тогда, когда имеются экспериментальные данные по среднестехиометрическим коэффициентам активности растворов $K_m A_n (\gamma_{\pm})$ и активности воды в случае кристаллогидратов, вплоть до концентрации насыщения ($m_{\text{нас}}$). Так как в этих расчетах обычно сочетаются получаемые в разных лабораториях данные методически разнородных исследований, постановка которых, как правило, не связана с решением рассматриваемой задачи, то во многих случаях в литературе имеется лишь часть необходимых данных. В зависимости от полноты имеющейся термодинамической информации соли можно разделить на три большие группы.

В первую группу входят соли, для которых достаточно определить всего одно свойство, чтобы стал возможен точный расчет энтропии катиона (или аниона). Так, для ряда солей имеются надежные значения ΔS_{298}^0 реакций их растворения (ΔG_{298}^0 и ΔH_{298}^0 реакции (10) известны), но расчет энтропий ионов не может быть проведен, пока не будут определены достаточно точно величины стандартных энтропий для соответствующих кристаллических веществ. Точные значения последних могут быть получены по данным измерений теплоемкости в интервале температур 5—300 К. Список таких солей приведен ниже, причем в скобках указаны интервалы температур в К, в которых теплоемкости уже измерены:

$\beta\text{-Be}(\text{OH})_2$, $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (295—305)³⁷, $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (50—298)³⁹, $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\alpha\text{-Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (40—300)³⁸ и (295—305)³⁷, $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, SrSO_4 , SrCO_3 (50—298)³⁹, $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mn}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, ZnI_2 , $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{CdCl}_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$, $\text{CdBr}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (160—320)³⁸, $\text{Cd}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, NaClO_3 , $\text{NaClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, NaBO_3 , $\text{NaSCN} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{CrO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{NaB}(\text{OH})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, NaBF_4 , $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, K_2CrO_4 (60—300)⁴¹, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (80—300)^{41, 42}, KIO_4 , CsNO_3 , CsBrO_3 , RbBrO_3 , RbNO_3 , AgBrO_3 , Ag_2SeO_3 , Ag_2SeO_4 , Ag_2MoO_4 , Ag_2WO_4 , $\text{ScCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{UO}_2\text{SO}_4 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$, $\text{UF}_4 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$, $\text{ThF}_4 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$.

Соли, для которых необходимо только измерение энтальпии реакции (10): $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, $\text{NH}_4\text{Cr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_2\text{SnCl}_6$, K_2SnCl_6 .

Соли, для которых необходимы только измерения γ_{\pm} и $a_{\text{H}_2\text{O}}$ для $m_{\text{нас}}$: $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, Cs_2CrO_4 , $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$, Na_2SiF_6 , $\text{NaHCOO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

При определении энтропий кристаллогидратов необходимо учитывать,

III. ПРИЛОЖЕНИЕ

Ключевые термодинамические величины, рекомендованные Комитетом по численным данным для науки и техники (КОДАТА) при Международном Совете научных союзов *

Вещество	Состояние	ΔH_{298}^0 , кДж/моль	S_{298}^0 , Дж/К·моль	$H_{298}^0 - H^0(0)$, кДж/моль
O	г	249,17±0,10	160,946±0,020	6,728±0,003
O ₂	г	0	205,037±0,033	8,682±0,004
H	г	217,997±0,006	114,604±0,015	6,197±0,002
H ⁺	aq	0	0	—
H ₂	г	0	130,570±0,033	8,468±0,003
OH ⁻	aq	-230,025±0,045	-10,71±0,20	—
H ₂ O	ж	-285,830±0,042	69,950±0,080	13,293±0,020
H ₂ O	г	-241,814±0,042	188,724±0,040	9,908±0,008
He	г	0	126,039±0,012	6,197±0,002
Ne	г	0	146,214±0,016	6,197±0,002
Ar	г	0	154,732±0,020	6,197±0,002
Kr	г	0	163,971±0,020	6,197±0,002
Xe	г	0	169,573±0,020	6,197±0,002
F	г	79,39±0,30	158,640±0,020	6,518±0,004
F ⁻	aq	-333,35±0,65	-13,18±0,54	—
F ₂	г	0	202,685±0,040	8,825±0,004
HF	г	-273,30±0,70	173,665±0,035	8,599±0,004
Cl	г	121,302±0,008	165,076±0,020	6,272±0,003
Cl ⁻	aq	-167,080±0,088	56,73±0,16	—
Cl ₂	г	0	222,965±0,040	9,180±0,008
HCl	г	-92,31±0,13	186,786±0,033	8,640±0,004
Br	г	111,86±0,12	174,904±0,020	6,197±0,020
Br ⁻	aq	-121,50±0,15	82,84±0,20	—
Br ₂	ж	0	152,210±0,040	24,52±0,13
Br ₂	г	30,91±0,11	245,350±0,054	9,724±0,012
HBr	г	-36,38±0,17	198,585±0,033	8,648±0,004
I	г	106,762±0,040	180,673±0,020	6,197±0,002
I ⁻	aq	-56,90±0,84	106,70±0,20	—
I ₂	к	0	116,139±0,080	13,196±0,040
I ₂	г	62,421±0,080	260,567±0,063	10,117±0,021
HI	г	26,36±0,80	206,480±0,040	8,657±0,006
S	к, ромб.	0	32,054±0,050	4,412±0,060
S	г	276,98±0,25	167,715±0,035	6,657±0,004
S ₂	г	128,49±0,30	228,055±0,050	9,131±0,008
SO ₂	г	-296,81±0,20	248,11±0,06	10,548±0,013
SO ₄ ²⁻	aq	-909,60±0,40	18,83±0,50	—
N	г	472,68±0,40	153,189±0,020	6,197±0,002
N ₂	г	0	191,502±0,025	8,669±0,003
NO ₃ ⁻	aq	—	146,94±0,85	—
NH ₃	г	-45,94±0,35	192,67±0,08	10,046±0,008
NH ₄ ⁺	aq	-133,26±0,25	111,17±0,75	—
P	к, белый	0	41,09±0,25	5,360±0,015
P	г	316,5±1,0	163,085±0,020	6,197±0,002
P ₂	г	144,0±2,0	218,01±0,04	8,903±0,008
P ₄	г	58,9±0,3	279,9±0,5	14,10±0,24
C	к, графит	0	5,74±0,12	1,050±0,020
C	г	716,67±0,44	157,988±0,020	6,535±0,006
CO	г	-110,53±0,17	197,556±0,032	8,673±0,008
CO ₂	г	-393,51±0,13	213,677±0,040	9,364±0,008
Si	к	0	18,81±0,08	3,217±0,008
Si	г	450±8	167,870±0,035	7,550±0,004
SiO ₂	α-кварц	-910,7±1,0	41,46±0,20	6,916±0,020
SiF ₄	г	-1614,95±0,85	282,65±0,40	15,36±0,05
Ge	к, куб.	0	31,09±0,13	4,636±0,015
GeO ₂	к, тетр.	-580,2±1,2	39,71±0,15	7,230±0,020
GeF ₄	г	-1190,15±0,50	301,8±1,0	17,30±0,08
Sn	к, белое	0	51,18±0,08	6,323±0,008
Sn	г	301,2±1,7	168,380±0,020	6,215±0,002
Sn ²⁺	aq	-8,9±0,8	-15,8±4,0	—
SnO	к	-285,93±0,70	57,17±0,30	8,736±0,022

Продолжение

Вещество	Состояние	ΔH_{298}^0 , кДж/моль	S_{298}^0 , Дж/К·моль	$H_{298}^0 - H^0(0)$, кДж/моль
SnO ₂	к	-580,78±0,40	52,3±1,2	8,76±0,08
Pb	к	0	64,80±0,30	6,870±0,020
Pb	г	195,20±0,80	175,270±0,020	6,197±0,002
Pb ²⁺	aq	0,92±0,25	17,7±0,8	—
PbSO ₄	к	-919,94±0,90	148,49±0,40	20,050±0,040
B	к	0	5,90±0,08	1,222±0,008
B	г	560±12	153,325±0,035	6,315±0,004
B ₂ O ₃	к	-1273,5±1,4	53,97±0,30	9,301±0,040
BF ₃	г	-1135,95±0,80	254,31±0,10	11,650±0,020
Al	к	0	28,35±0,08	4,565±0,010
Al	г	329,7±4,0	164,440±0,030	6,919±0,004
Al ₂ O ₃	α-корунд	-1675,7±1,3	50,92±0,10	10,016±0,020
AlF ₃	к	-1510,4±1,3	66,5±0,4	11,62±0,04
Zn	к	0	41,63±0,13	5,657±0,020
Zn	г	130,42±0,20	160,875±0,025	6,197±0,002
Zn ²⁺	aq	-153,39±0,20	-109,6±0,7	—
ZnO	к	-350,46±0,27	43,64±0,40	6,933±0,040
Cd	к	0	51,80±0,15	6,247±0,004
Cd ²⁺	aq	-75,88±0,60	-72,8±1,2	—
CdO	к	-258,1±0,8	54,8±1,7	8,41±0,08
CdSO ₄ · ⁸ / ₃ H ₂ O	к, монокл.	-1729,55±0,80	229,66±0,40	35,56±0,04
Hg	ж	0	75,90±0,12	9,342±0,008
Hg	г	61,38±0,04	174,860±0,020	6,197±0,002
Hg ²⁺	aq	170,16±0,20	-36,32±0,80	—
Hg ₂ ²⁺	aq	166,82±0,20	65,52±0,80	—
HgO	к, красн.	-90,83±0,12	70,25±0,30	9,117±0,025
Hg ₂ Cl ₂	к	-265,45±0,30	191,6±1,5	23,35±0,20
Hg ₂ SO ₄	к	-743,41±0,50	200,71±0,20	26,070±0,030
Cu	к	0	33,15±0,08	5,004±0,008
Cu	г	337,6±1,2	166,285±0,025	6,197±0,002
Cu ²⁺	aq	65,69±0,80	-97,1±1,2	—
CuSO ₄	к	-771,1±1,2	109,2±0,4	16,86±0,08
Ag	к	0	42,55±0,21	5,745±0,020
Ag	г	284,9±0,8	172,883±0,025	6,197±0,002
Ag ⁺	aq	105,750±0,085	73,38±0,40	—
AgCl	к	-127,070±0,085	96,23±0,20	12,033±0,040
Th	к	0	53,39±0,40	6,510±0,020
Th	г	598±6	190,06±0,04	6,197±0,002
ThO ₂	к	-1226,4±3,5	65,23±0,20	10,560±0,020
U	к	0	50,20±0,20	6,364±0,020
UO ₂	к	-1085,0±1,0	77,03±0,20	11,280±0,020
UO ₂ ²⁺	aq	-1019,2±2,5	-98,3±4,0	—
UO ₃	к (γ)	-1223,8±2,0	96,11±0,40	14,585±0,080
U ₃ O ₈	к	-3574,8±2,5	282,55±0,50	42,74±0,10
Be	к	0	9,50±0,08	1,950±0,020
Be	г	324±5	136,165±0,020	6,197±0,002
BeO	к	-609,4±2,5	13,77±0,04	2,837±0,008
Mg	к	0	32,68±0,10	5,000±0,030
Mg	г	147,10±0,80	148,535±0,020	6,197±0,002
MgO	к	-601,5±0,3	26,95±0,15	5,160±0,020
MgF ₂	к	-1124,2±1,2	57,2±0,4	9,92±0,06
Ca	к	0	41,6±0,4	5,73±0,04
Ca	г	177,8±0,8	154,775±0,020	6,197±0,002
Ca ²⁺	aq	-543,10±0,80	-56,4±0,4	—
CaO	к	-635,09±0,90	38,1±0,4	6,75±0,06
Li ⁺	к	0	29,12±0,20	4,632±0,040
Li ⁺	aq	-278,455±0,090	11,30±0,35	—
Na	к	0	51,30±0,20	6,460±0,020
Na ⁺	aq	-240,300±0,065	58,41±0,20	—
K	к	0	64,68±0,20	7,088±0,020
K ⁺	aq	-252,17±0,10	101,04±0,25	—
Rb	к	0	76,78±0,30	7,489±0,020
Rb ⁺	aq	-251,12±0,13	120,46±0,40	—
Cs	к	0	85,23±0,40	7,711±0,020
Cs ⁺	aq	-258,04±0,13	132,84±0,40	—

что для некоторых из них существует остаточная энтропия при 0 К. Для ее определения необходимо знать энтропии безводной соли (или кристаллогидратов с меньшим количеством молекул воды) и изменения энтальпии в реакциях дегидратации. Последние можно вычислить, если известны давления диссоциации кристаллогидратов и энтальпии растворов соли одной и той же концентрации. С примерами подобных расчетов можно ознакомиться в работах, посвященных определению стандартных энтропий $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ⁴³, $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ⁴⁴, $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ⁴⁵, $\text{ZnF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ⁴⁶, $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ⁴⁷ и др.

Во вторую группу входят соли, для которых необходимо провести два рода экспериментальных исследований, а именно:

а) ΔH_{298}^0 реакции (10); γ_{\pm} и $a_{\text{H}_2\text{O}}$ для $m_{\text{нас}}$ — для Cs_2MoO_4 , SnI_2 , SnSO_4 , NaN_3 .

б) ΔS_{298}^0 ; γ_{\pm} и $a_{\text{H}_2\text{O}}$ для $m_{\text{нас}}$ — для K_2SeO_3 , K_2SeO_4 , $\text{Na}_2\text{SeO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{TeO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, Li_2TeO_3 , $\text{CaSeO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{NaVO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{NpO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{PuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, K_2RdCl_4 , K_2PtCl_4 .

в) ΔH_{298}^0 реакции (10): S_{298}^0 — для $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_3\text{PO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_2\text{HPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\alpha\text{-NaH}_2\text{AsO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_3\text{AsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_2\text{HAsO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_3\text{AsO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, $\text{NaCN} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{GeO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

И, наконец, для солей третьей группы отсутствуют какие-либо термодинамические данные, позволяющие охарактеризовать реакцию (10), кроме концентрации насыщенного раствора, и для них необходимы измерения всех трех свойств: $\text{NaIO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{H}_2\text{TeO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{U}(\text{SO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, $\text{Th}(\text{SO}_4)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{CrSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{Sc}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{H}_2\text{PO}_3 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$, KVO_3 , $\alpha\text{-Na}_3\text{VO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, $\text{UO}_2\text{CrO}_4 \cdot 5,5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

В области высокотемпературных исследований можно упомянуть желательность уточнения энтальпий сублимации ряда элементов (например, Ge, B, Zr, U, Re, Tc, Si, Be, Al, актиноиды), исследования энергий диссоциации и энтальпии образования газообразных As_4 , As_2 , Sb_4 , Sb_2 , Tc_2 , Se_2 , N_2 , O_2 , спектральные исследования атомов с достраивающимися электронными оболочками (переходные металлы, лантаноиды, актиноиды) с целью определения типов основных электронных состояний и энергий низколежащих электронных состояний.

Конечно, предложенный выше набор термохимических исследований, которые должны способствовать существенному повышению точности ключевых величин, в определенной степени субъективен, неполон и может быть существенно расширен. Авторы настоящей работы надеются, что экспериментаторы-термохимики уделят внимание прецизионным исследованиям указанных выше веществ.

* Рекомендованные величины были подготовлены Международной Рабочей группой КОДАТА по ключевым термодинамическим величинам в составе: Дж. Кокс (председатель группы в настоящее время), Ж. Дроварт, Л. В. Гурвич, В. А. Медведев, Дж. Б. Педли, С. Сунер, Д. Д. Уагман, Л. Ж. Хеплер, В. Х. Эванс. От нашей страны в этой работе также принимали участие Г. А. Бергман, В. П. Васильев, А. Ф. Воробьев, Г. Л. Гальченко, В. П. Колесов, И. Л. Ходаковский, В. С. Юнгман. Данная таблица включает материалы, опубликованные в Бюллетенях КОДАТА (см.⁴⁸), в том числе в Бюллетенях^{49,50}, опубликованных уже после завершения VII Всесоюзной конференции. Помимо указанных выше Бюллетеней КОДАТА и публикаций^{5,6}, более детальная и полная информация о ключевых термодинамических величинах, включая комментарии, библиографические ссылки, атомные веса, единицы энергий и т. п., будет опубликована в специальном информационном бюллетене, подготавливаемом Государственной службой стандартных справочных данных при Госстандарте СССР.

ЛИТЕРАТУРА

1. F. D. Rossini, D. D. Wagman, W. H. Evans, S. Levine, I. Jaffe, Selected Values of Chemical Thermodynamic Properties, National Bureau of Standards, Circular 500, Washington, 1952.
2. D. D. Wagman, W. H. Evans, V. B. Parker, I. Halow, S. M. Bailey, R. H. Schumm, Selected Values of Chemical Thermodynamic Properties, National Bureau of Standards, Technical Note 270—(1—7), Washington, 1965—1973.
3. Термические константы веществ, справочник по ред. В. П. Глушко, В. А. Медведева, Г. А. Бергмана, вып. 1—8. М., Изд. ВИНТИ, 1965—1978.
4. Термодинамические свойства индивидуальных веществ, справочник под ред. В. П. Глушко, Л. В. Гурвича, Г. А. Хачкурузова, издание второе, М., 1962; первый том третьего издания, «Наука», М., 1978.
5. С. Сунер, Дж. Кокс и др., Теплофизика высоких температур, 9, 657 (1971).
6. J. B. Cox, J. Drowart et al., J. Chem. Thermod., 8, 603 (1976).
7. Ж. физ. химии, 47, 2459 (1973).
8. K. K. Kelley, C. E. Moore, J. Am. Chem. Soc., 65, 1264 (1943).
9. W. Nernst, Ann. Physik, 36, 395 (1911).
10. E. G. King, J. Am. Chem. Soc., 80, 2400 (1958).
11. F. Pollitzer, Z. Electrochem., 19, 513 (1913).
12. Ч. Барта, В. П. Жигалов, Б. С. Задохин, В. Н. Ковряков, Ю. Ф. Марков, Ю. П. Чашкин, Физ. твердого тела, 18, 3116 (1976).
13. R. W. Millar, J. Am. Chem. Soc., 51, 207 (1929).
14. Th. A. Sandenaw, J. Nucl. Mater., 10, 165 (1963).
15. H. E. Flotow, D. W. Osborne, S. M. Fried, J. G. Malm, Proceed. Symp. (Vienna, 1974). Thermod. Nucl. Mater., v. 2, Vienna, 1975, p. 477.
16. А. К. Мальцев, А. С. Пашинкин, С. С. Бакеева, В. М. Жданов, Ж. физ. химии, 42, 2615 (1968).
17. Е. А. Горгораки, В. В. Тарасов, Труды МХТИ, 19, 11 (1965).
18. C. T. Anderson, J. Am. Chem. Soc., 52, 2712 (1930).
19. S. S. Todd, K. R. Bonnickson, Там же, 73, 3894 (1951).
20. E. G. King, J. Am. Chem. Soc., 76, 3289 (1954).
21. C. N. King, H. C. Kirsch, T. H. Geballe, Solid State Commun., 9, 907 (1971).
22. F. C. Zunsieg, T. Pearsale, Там же, 16, 751 (1975).
23. B. C. Passenheim, O. C. McCollum, J. Chem. Phys., 51, 320 (1969).
24. K. K. Kelley, J. Am. Chem. Soc., 62, 818 (1940).
25. B. B. Owen, S. R. Brinkley, Ann. N. Y. Acad. Sci., 51, 753 (1949).
26. И. Л. Ходаковский, в сб. Физико-химические проблемы гидротермальных и магматических процессов, «Наука», 1975, стр. 124.
27. И. Л. Ходаковский, Автореф. докт. дисс. ГЕОХИ АН СССР, М., 1975.
28. О. А. Девина, И. Л. Ходаковский, М. Е. Ефимов, В. А. Медведев, в кн. Расширенные тезисы докладов VII Всесоюз. конф. по калориметрии, «Медниереба», Тбилиси, 1977, стр. 231.
29. В. П. Васильев, Ж. физ. химии, 41, 121, (1967).
30. В. П. Васильев, Е. В. Козловский, В. В. Шитова, Там же, 45, 191 (1971).
31. В. П. Васильев, Н. И. Кокурин, В. Н. Васильева, Ж. неорг. химии, 21, 407 (1976).
32. В. П. Васильев, А. А. Иконников, Ж. физ. химии, 45, 292 (1971).
33. В. П. Васильев, О. Г. Раскова, В. Н. Васильева, Н. Г. Дмитриева, Ж. неорг. химии, 21, 2253 (1976).
34. В. П. Васильев, А. И. Лыткин, Там же, 21, 2610 (1976).
35. В. П. Васильев, А. И. Лыткин, Там же, 21, 3037 (1976).
36. В. П. Васильев, О. Г. Раскова, А. К. Белоногова, В. Н. Васильева, Там же, 9, 2435 (1974).
37. В. М. Жданов, В. А. Шамова, С. И. Дракин, Деп. ВИНТИ, 1976, № 2874—76.
38. C. A. Angell, J. C. Tucker, J. Phys. Chem., 78, 278 (1974).
39. K. K. Kelley, J. C. Southard, C. T. Anderson, U. S. Bur. Mines Techn. Paper., 1941, № 625.
40. S. T. Anderson, J. Am. Chem. Soc., 56, 340 (1934).
41. М. М. Понов, В. П. Колесов, Ж. общ. химии, 26, 2385 (1956).
42. Г. А. Крестов, К. Б. Яцимирский, Ж. неорг. химии, 6, 2294 (1961).
43. G. F. Brodale, W. F. Giaque, J. Phys. Chem., 80, 2042 (1958).
44. C. G. Waterfield, R. G. Linford, B. B. Goalby, Trans. Faraday Soc., 64, 868 (1968).
45. C. G. Waterfield, L. A. K. Stavelly, Там же, 63, 2349 (1967).
46. R. O. Cook, A. Davies, L. A. K. Stavelly, J. Chem. Soc., Faraday Trans. I, 1972, 1384.
47. R. E. Barican, W. F. Giaque, J. Am. Chem. Soc., 72, 5676 (1950).
48. CODATA Bulletin N 17, ICSU CODATA, Paris, 1976, C. A., 85, 167638 (1976).
49. CODATA Bulletin N 22, ICSU CODATA, Paris, 1977.
50. CODATA Bulletin N 28, ICSU CODATA, Paris, 1978; C. A., 89, 136652 (1978).

Институт высоких температур АН СССР
 Институт геохимии и аналитической химии
 им. В. И. Вернадского АН СССР