

Схема 4.

сполука, яка є відносно стійкою за низьких температур в атмосфері аргону. За кімнатної температури в розчині вона досить швидко перетворюється на кінцевий діазофосфагерметидин (7).

ВИСНОВКИ. Вивчено взаємодію N,N-біс(триметилсиліл)амід-N'-трет-бутиліміду тиофосфенової кислоти з алкоксихлоридами германію складу $\text{Ge}(\text{OR})_x\text{Cl}_{4-x}$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, \text{Pr}; x = 1-3$). Встановлено утворення 1,3,2,4-діазофосфагерметидинів. Показано, що реакція протікає через утворення проміжного 1,3,2,4-тіазофосфагерметидину. Висновки по будові сполук та проходженню реакцій було зроблено на підставі даних ЯМР ^{13}C , ^1H та ^{31}P .

РЕЗЮМЕ. Исследовано взаимодействие N,N-бис(триметилсиллил)-амид-N'-трет-бутилимида тиофосфеновой кислоты с алкоксихлоридами германия состава $\text{Ge}(\text{OR})_x\text{Cl}_{4-x}$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, \text{Pr}; x = 1-3$). Установлено, что изначально происходит образование промежуточных 1,3,2,4- $\sigma^4\lambda^5, 4\sigma^5\lambda^4$ -тиазофосфагерметидинов в результате реакции 1,2-присоединения по кратной связи $\text{P}=\text{N}$ в исходном амиде имидотиофосфеновой кислоты, которые затем превращаются в конечные 1,3,2-

$\sigma^4\lambda^5, 4\sigma^4\lambda^4$ -діазофосфагерметидини з отщепленням триметилхлорсилана. Виводи о ході хімічних реакцій і строенні отриманих сполучень зроблені на основі ЯМР спектроскопії (^{31}P , ^{13}C , ^1H) і даних елементного аналізу.

SUMMARY. The interaction of germanium alkoxychlorides $\text{Ge}(\text{OR})_x\text{Cl}_{4-x}$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, \text{Pr}; x = 1-3$) with compounds N-N-bis(trimethylsilyl)amide-N'-tert-butylimide of thiophosphonic acid in benzene solution proceed reactions 1,2-addition to double bond of $\text{P}=\text{N}$ which lead to formation of 1,3,2,4-thiazaphosphagermetidines. Further transformation of the 1,3,2,4-thiazaphosphagermetidines lead to formation of 1,3,2,4-diazaphosphagermetidines with the simultaneous formation of trimethylchlorosilane as a byproduct. Conclusions about a course of chemical reactions and a structure of compounds are made on the basis of a NMR spectroscopy (^{31}P , ^{13}C , ^1H).

ЛІТЕРАТУРА

1. Брусилець А.И., Русанов Э.Б., Немыкин В.Н. // Журн. общ. химии. -1989. -**59**. -Вып. 8. -С. 1894—1898.
2. Русанов Э.Б., Брусилець А.И., Чернега А.Н. // Там же. -1992. -**62**. -Вып. 11. -С. 2551—2558.
3. Брусилець А.И., Русанов Э.Б., Бджола В.Г. // Докл. НАН Украины. -1996. -№ 6. -С. 130—134.
4. Брусилець О.А., Лампека Р.Д., Брусилець А.И. // Укр. хим. журн. -2010. -**76**, № 11. -С. 13—16.
5. Брусилець А.И., Корендович И.В. // Там же. -1997. -**63**, № 12. -С. 84—88.
6. Mehrotra R.C., Chandra G. // Recl. Trav. Chim. -1963. -**82**. -P. 683—687.
7. Sara A.N., Taughbol K. // J. Inorg. Nucl. Chem. -1970. -**32**. -P. 3199—3204.

Київський національний університет ім. Тараса Шевченка

Надійшла 01.07.2011

УДК 54-165

М.А.Зиновик, Е.В.Зиновик

ОБ ОТНОСИТЕЛЬНОЙ ХИМИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ ОКСИДОВ МЕТАЛЛОВ В ТВЕРДЫХ РАСТВОРАХ СО СТРУКТУРОЙ ШПИНЕЛИ

Обоснована актуальность определения относительной химической активности оксидов в твердых растворах со структурой шпинели $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$. Образцы синтезированы керамическим способом с использованием оксидов металлов. С помощью предложенных рентгенографического и магнитного методов исследована относительная активность оксидов MO ($\text{M} = \text{Ni}, \text{Zn}, \text{Co}, \text{Mg}$,

© М.А.Зиновик, Е.В.Зиновик, 2012

Ca, Cu, Cd) в феррошпинелях типа $MO \cdot Fe_2O_3$ и в порядке ее уменьшения построен следующий ряд: $CoO-NiO-ZnO-CaO-MgO-CuO-CdO$.

ВВЕДЕНИЕ. Уникальная способность твердых растворов со структурой шпинели $MgAl_2O_4$ — формировать свою структуру при различной природе металлов и неметаллов и их валентной комбинации — обеспечивает практически неограниченный изоморфизм и необозримое их многообразие по химическому составу и свойствам [1]. Если при этом учесть возможность синтеза шпинелей, содержащих от двух химических элементов до нескольких десятков [2], то становится очевидной способность шпинелей удовлетворять запросы многих областей техники. Они используются в качестве функциональных материалов для изготовления элементов радиоэлектроники [3]. Более широкому их применению препятствует недостаточная изученность по причине отмеченного многообразия шпинелей и возрастания трудоемкости экспериментальных исследований по мере усложнения состава. Поэтому актуальны исследования, направленные на получение закономерностей, позволяющих прогнозировать свойства шпинелей. Такой закономерностью, например, является ряд относительной химической активности оксидов металлов в твердых растворах со структурой шпинели. Отсутствие его не позволяет предвидеть в многокомпонентных композициях, какие из оксидов сформируют шпинельные твердые растворы, а какие будут находиться за пределами их стехиометрии. Такая информация необходима, в частности, для прогнозирования свойств растворов при введении в матричный состав легирующих добавок.

Исследования шпинелей актуальны и для металлургии. Обладая широкой областью гомогенности по возможным катионным замещениям, шпинели способны растворять в себе металлы с валентностью от 1 до 6 и приводить к потере их при переработке полиметаллических руд [2, 4, 5]. Для разработки методов их извлечения также требуется знание относительной активности оксидов. Можно ожидать, что это позволит выбирать оксиды, способные вытеснить из раствора оксиды более ценных металлов и тем самым способствовать получению собственно металлов.

Актуален ряд активности оксидов и для науки. На основании его можно будет определять продукты реакций, в которых участвуют твердые растворы, подобно тому, как это делается с по-

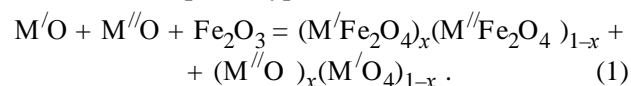
мощью ряда напряжения металлов для реакций, где участвуют водные растворы солей.

В настоящем исследовании в качестве объекта выбраны феррошпинели. Цель работы — установление относительной химической активности оксидов MO ($M = Ni, Zn, Co, Mg, Ca, Cu, Cd$) в феррошпинелях типа $MO \cdot Fe_2O_3$ (MFe_2O_4).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. Для получения экспериментальных образцов использовали оксиды металлов квалификации ч. или ч.д.а. Исходную смесь готовили помолом оксидов в шаровой мельнице в течение 24 ч. Средой служил этиловый спирт. Смесь сушили, а затем из нее формовали образцы в форме дисков диаметром 12 и высотой 5 мм. Образцы обжигали на воздухе при 1223 ± 50 К в течение 5 ч. Одну половину образцов закаливали в воде, а другую охлаждали вместе с печью до комнатной температуры. Затем образцы исследовали, дробили и растирали в порошок. Из порошка вновь формовали диски, которые обжигали, закаливали и охлаждали с печью. Для достижения равновесия процесс повторяли до 6 раз.

Фазовый состав и кристаллическую структуру образцов исследовали на дифрактометре ДРОН-2 методом порошка с использованием FeK_{α} - и CoK_{α} -излучений. Погрешность определения параметра кристаллической решетки находилась в пределах ± 0.003 Å. Идентификацию фаз осуществляли путем сравнения рассчитанных межплоскостных расстояний с табличными [6].

Методика построения ряда относительной химической активности оксидов металлов в шпинельных твердых растворах состояла из подготовки исходной смеси состава $M'O + M''O + Fe_2O_3$ из расчета получения после обжига шпинельной и вюститной фаз по уравнению:

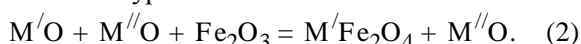


При этом исходили из того, что оксид Fe_2O_3 на воздухе при температуре синтеза стабилен [2, 7], а взаимное растворение фаз незначительное и им можно пренебречь [2, 8—10].

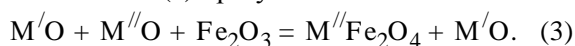
Выбранный состав исходной смеси обеспечивает равные условия для протекания трех возможных реакций, которые вытекают из общего ура-

внения (1). Первая реакция сопровождается образованием твердых растворов двух типов — шпинельного и вюститного — и описывается уравнением (1) при условии $0 < x < 1$.

В случае, если оксид $M^I O$ активнее оксида $M^{II} O$, то есть основание ожидать, что оксиды $M^I O + Fe_2O_3$ сформируют шпинельную фазу, а сверхстехиометрический оксид $M^{II} O$ останется в своей фазе. Для (1) это означает, что $x=1$. Такой реакции отвечает уравнение:



Если же активнее оксид $M^{II} O$, то можно предполагать протекание третьей реакции; ее уравнение вытекает из (1) при условии $x=0$:



Какая из этих реакций реализуется в действительности однозначно устанавливали по фазовому составу и параметрам решетки шпинельной и вюститной фаз, которые определяли рентгенографически. Составы твердых растворов конкретных образцов находили по параметрам их кристаллических решеток из экспериментальных зависимостей параметров от состава, которые, как правило, имеются в литературе [1, 2, 11]. Из уравнения (1) следует, что достаточно знать состав одной фазы, чтобы найти его для другой.

Представлялось возможным определить, какая из реакций (1)—(3) имеет наибольшую вероятность к протеканию, сравнивая значения их энергии Гиббса ΔG . Однако недостаточная точность определения ΔG , значительные различия ее значений, приводимых в литературе разными авторами, а чаще всего их отсутствие (особенно по твердым растворам) [2, 8, 12—15] делают невозможным использовать энергию Гиббса в качестве критерия относительной активности оксидов.

Таким образом, метод построения ряда относительной активности оксидов путем прямых исследований фазового состава и параметров решетки фаз является достаточно обоснованным, чтобы его использовать на практике. Недостатком метода следует считать высокую трудоемкость, связанную с подготовкой и сложными рентгенографическими исследованиями большого количества образцов. С целью ее снижения в работе предложено при оценке относительной активности оксидов использовать магнитные свойства образцов. Подход базируется на том, что из продуктов реакций (1)—(3) ферромагнитными свойст-

вами может обладать только шпинельная фаза и то не во всех случаях. Так, например, если в реакциях (1)—(3) вместо $M^I O$, $M^{II} O$ подставить соответственно NiO , ZnO и образец окажется неферромагнитным, то можно утверждать, что ZnO активнее, чем NiO , и протекает реакция (3) с образованием неферромагнитной шпинели $ZnFe_2O_4$ и фазы NiO . Если образец ферромагнитен и его магнитные свойства (удельная намагниченность, точка Кюри) близки к магнитным свойствам образца состава $NiFe_2O_4$, то процесс описывается уравнением (2). В случае существенного отличия магнитных свойств образцов от таковых для образцов составов $NiFe_2O_4$ и $ZnFe_2O_4$ имеет место реакция (1).

Очевидно, что этот косвенный метод можно использовать для предварительной расстановки оксидов в ряд относительной химической активности, который затем подлежит уточнению и корректировке по результатам прямых исследований состава и структуры фаз образцов. Этот подход позволяет резко сократить объем рентгенографических исследований, поскольку в этом случае отпадает необходимость в таких исследованиях образцов со всеми возможными сочетаниями оксидов $M^I O + M^{II} O + Fe_2O_3$.

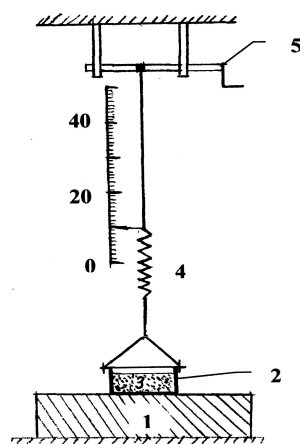


Схема установки для оценки параметра ΔI , пропорционального удельной намагниченности образцов: 1 — постоянный магнит; 2 — бронзовая чашечка; 3 — исследуемый образец; 4 — стальная пружина; 5 — барабан.

На рисунке представлена схема установки для оценки параметра ΔI , пропорционального удельной намагниченности образцов. Образец дробили на кусочки, брали навеску массой 2 ± 0.0002 г (3)

и помещали в бронзовую чашечку (2), которая размещалась на постоянном магните (1). Плавным поворотом барабана (5) растягивали пружину (4) до отрыва чашечки от магнита и отмечали по шкале расстояние перемещения указательной стрелки. Разницу Δl между этим расстоянием и расстоянием перемещения стрелки в отсутствие магнита принимали за параметр, пропорциональный удельной намагниченности σ_s (А·м²/г). Это позволяло без определения истинного значения σ_s разместить образцы разных составов в порядке увеличения их удельной намагниченности. Полученные результаты использовали для предварительной расстановки оксидов в ряд их относительной активности.

Каждый образец измеряли 10 раз и рассчитывали среднеарифметическое значение Δl , рядом с которым указывали доверительный интервал.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Исследования показали, что равновесное состояние достигается после второго обжига образцов. Последующие обжиги в пределах погрешности эксперимента не влияют на значения Δl образцов. Учитывая это, образцы всех составов исследовали только после 1, 2 и 6 обжигов. Результаты представлены в табл. 1.

Сравнение значений Δl однофазных образцов, состоящих из моношпинелей, и двухфазных позволяет установить состав шпинельной и вю-

Т а б л и ц а 1

Значения параметра Δl и состав образцов после обжига на воздухе при 1223 ± 50 К^a

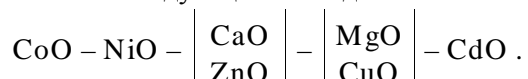
Номер состава	Состав исходной смеси	Значения Δl^b , мм						Состав образца после обжига 2
		Обжиг 1		Обжиг 2		Обжиг 6		
		закалка	медленное охлаждение	закалка	медленное охлаждение	закалка	медленное охлаждение	
1	NiO	0	0	—	—	—	—	NiO
2	CoO	0	0	—	—	—	—	CoO
3	Fe ₂ O ₃	0	0	—	—	—	—	Fe ₂ O ₃
4	ZnO + Fe ₂ O ₃	4 ± 2	0	5 ± 3	0	5 ± 2	0	ZnFe ₂ O ₄
5	NiO + Fe ₂ O ₃	21 ± 4	20 ± 3	23 ± 3	24 ± 4	24 ± 4	23 ± 5	NiFe ₂ O ₄
6	ZnO + NiO + Fe ₂ O ₃	16 ± 3	14 ± 4	19 ± 2	17 ± 2	20 ± 2	18 ± 3	NiFe ₂ O ₄ + ZnO
7	CuO + Fe ₂ O ₃	20 ± 2	10 ± 2	24 ± 3	12 ± 3	23 ± 3	12 ± 2	CuFe ₂ O ₄
8	CuO + ZnO + Fe ₂ O ₃	3 ± 2	0	4 ± 3	0	32	0	ZnFe ₂ O ₄ + CuO ^c
9	MgO + Fe ₂ O ₃	14 ± 3	9 ± 2	20 ± 4	11 ± 2	20 ± 3	10 ± 2	MgFe ₂ O ₄
10	MgO + ZnO + Fe ₂ O ₃	3 ± 2	—	4 ± 2	—	4 ± 3	—	ZnFe ₂ O ₄ + MgO
11	CdO + Fe ₂ O ₃	2 ± 2	0	3 ± 1	0	3 ± 2	0	CdFe ₂ O ₄
12	CdO + CuO + Fe ₂ O ₃	15 ± 3	8 ± 2	20 ± 2	9 ± 2	20 ± 3	10 ± 2	CuFe ₂ O ₄ + CdO
13	MgO + CdO + Fe ₂ O ₃	10 ± 3	8 ± 3	18 ± 3	10 ± 2	17 ± 3	9 ± 2	MgFe ₂ O ₄ + CdO
14	NiO + MgO + Fe ₂ O ₃	19 ± 3	18 ± 2	20 ± 4	21 ± 3	22 ± 3	21 ± 2	NiFe ₂ O ₄ + MgO
15	CaO + Fe ₂ O ₃	0	0	—	—	—	—	CaFe ₂ O ₄
16	CoO + Fe ₂ O ₃	30 ± 3	31 ± 4	33 ± 5	33 ± 4	34 ± 4	34 ± 4	CoFe ₂ O ₄
17	CaO + NiO + Fe ₂ O ₃	19 ± 2	18 ± 2	20 ± 2	21 ± 2	21 ± 2	20 ± 2	NiFe ₂ O ₄ + CaO
18	CaO + CoO + Fe ₂ O ₃	28 ± 4	29 ± 3	30 ± 3	30 ± 3	30 ± 3	29 ± 3	CoFe ₂ O ₄ + CaO
19	NiO + CoO + Fe ₂ O ₃	29 ± 3	28 ± 3	28 ± 2	29 ± 2	30 ± 3	30 ± 3	CoFe ₂ O ₄ + NiO
20	CaO + CuO + Fe ₂ O ₃	0	0	0	0	0	0	CaFe ₂ O ₄ + CuO ^c
21	MgO + CaO + Fe ₂ O ₃	0	0	0	0	0	0	CaFe ₂ O ₄ + MgO

^a Продолжительность одного обжига – 5 ч, после каждого обжига образцы растирали в порошок и вновь формировали;

^b значения Δl для двухфазных образцов несколько меньше, чем для однофазных образцов, содержащих ту же феррошпинель, из-за влияния второй немагнитной фазы; ^c твердый раствор на основе CrO с небольшим растворением Cu₂O.

титной фаз в последних образцах. Это четко прослеживается для образцов составов 6, 8, 10, 12, 13, 17, 18, 20, 21 (табл. 1). Обожженные образцы состава 14 содержат шпинель NiFe_2O_4 и фазу MgO , что видно из сравнения значений ΔI для медленно охлажденных образцов составов 5 и 9. Значения ΔI образцов составов 5 и 14, в отличие от образцов состава 9, не изменяются в зависимости от скорости охлаждения. Для образцов состава 19 значение ΔI значительно ближе к значению ΔI образцов состава 16, чем состава 5, поэтому можно считать, что обожженные образцы состава 19 содержат шпинель CoFe_2O_4 и фазу NiO .

Данные табл. 1 позволяют расположить оксиды металлов по мере уменьшения их химической активности в следующей последовательности:



Для получения такой закономерности необходимо было подготовить и исследовать образцы со всеми возможными сочетаниями оксидов в исходной смеси $\text{M}^I\text{O} + \text{M}^{II}\text{O} + \text{Fe}_2\text{O}_3$, которые в 2 раза превышают количество образцов (составов), приведенное в табл. 1.

Активнее CaO или ZnO установить не удалось потому, что значения ΔI для образцов, состоящих из шпинелей CaFe_2O_4 и ZnFe_2O_4 , близки к нулю. Невозможно различить по активности также MgO и CuO , поскольку значения ΔI для образцов составов MgFe_2O_4 и CuFe_2O_4 практически одинаковы как в случае закалки, так и медленного охлаждения. Поэтому необходимы рентгенографические исследования.

В табл. 2 представлены результаты таких исследований. Видно, что в пределах пар образцов составов 2, 3 и 5, 6 совпадают кристаллическая структура и параметры решетки (с учетом погрешности) основной фазы, а CaO и CuO образуют соответственно в образцах составов 3 и 6 вторые фазы. Следовательно, ZnO активнее CaO , а MgO активнее CuO . Таким путем была исследована относительная химическая активность вы-

Т а б л и ц а 2

Фазовый состав образцов, закаленных от 1223 ± 50 К после второго обжига, а также структура и параметры решетки основной фазы

Номер образца	Состав исходной смеси	Состав основной и второй фазы	Основная фаза	
			Структура	Параметр решетки, Å
1	$\text{CaO} + \text{Fe}_2\text{O}_3$	CaFe_2O_4	Гексагональная	—
2	$\text{ZnO} + \text{Fe}_2\text{O}_3$	ZnFe_2O_4	Шпинельная	8.445 ± 0.002
3	$\text{CaO} + \text{ZnO} + \text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{ZnFe}_2\text{O}_4 + \text{CaO}$	”	8.443 ± 0.002
4	$\text{CuO} + \text{Fe}_2\text{O}_3$	CuFe_2O_4	”	8.384 ± 0.002
5	$\text{MgO} + \text{Fe}_2\text{O}_3$	MgFe_2O_4	”	8.396 ± 0.002
6	$\text{CuO} + \text{MgO} + \text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{MgFe}_2\text{O}_4 + \text{CuO}$	”	8.395 ± 0.002

бранных оксидов MO и в порядке ее уменьшения построен следующий ряд: $\text{CoO}-\text{NiO}-\text{ZnO}-\text{CaO}-\text{MgO}-\text{CuO}-\text{CdO}$.

ВЫВОДЫ. Обоснована актуальность установления относительной химической активности оксидов металлов в твердых растворах со структурой шпинели и предложены рентгенографический и магнитный методы ее определения. Магнитный метод рекомендуется использовать только как вспомогательный с целью сокращения объема рентгенографических исследований. Показано, что ряд относительной активности оксидов позволяет прогнозировать в многокомпонентных композициях, какие из оксидов образуют твердые растворы со структурой шпинели, а какие находятся за пределами их стехиометрии. Впервые исследована относительная активность оксидов MO в феррошпинелях типа $\text{MO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ и установлено ее снижение в следующем порядке: $\text{CoO}-\text{NiO}-\text{ZnO}-\text{CaO}-\text{MgO}-\text{CuO}-\text{CdO}$. Результаты работы показывают перспективность таких исследований для шпинелей других типов, а также твердых растворов иной природы.

РЕЗЮМЕ. Обґрунтовано актуальність визначення відносної хімічної активності оксидів у твердих розчинах зі структурою шпінелі $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$. Зразки синтезовані керамічним способом з використанням оксидів металів. За допомогою запропонованих рентгенографічного і магнітного методів досліджено відносну активність оксидів MO ($\text{M} = \text{Ni}, \text{Zn}, \text{Co}, \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Cu}, \text{Cd}$) у феррошпінелях типу $\text{MO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ і в порядку її зменшення побудовано ряд: $\text{CoO}-\text{NiO}-\text{ZnO}-\text{CaO}-\text{MgO}-\text{CuO}-\text{CdO}$.

SUMMARY. We grounded actuality of determining relative chemical activity of oxides in solid solutions with spinel structure $MgO \cdot Al_2O_3$. The patterns were synthesised by ceramic way using metal oxides. Relative activity of oxides MO ($M = Ni, Zn, Co, Mg, Ca, Cu, Cd$) was studied with the help of radiographic and magnetic methods in ferrosinels of the type $MO \cdot Fe_2O_3$ and according to its reduction the following number is made: $CoO-NiO-ZnO-CaO-MgO-CuO-CdO$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Воробьев Ю.П., Мень А.Н., Фетисов В.Б. // Расчет и прогнозирование свойств оксидов. -М.: Наука, 1983.
2. Чуфаров Г.И., Мень А.Н., Балакирев В.Ф. // Термодинамика процессов восстановления оксидов металлов. -М.: Металлургия, 1970.
3. Рабкин Л.И., Соскин С.А., Эпштейн Б.Ш. // Ферриты. -Л.: Энергия, 1968.
4. Балакирев В.Ф. Автореф. дис. ... докт. хим. наук. -Свердловск, 1974.
5. Jigasachi T. // Trans TMS. Australasian Inst. min. metallurg. Proc. -1965. -233. -P. 1848—1854.
6. Миркин Л.И. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов. -М.: Госфизматиздат, 1961.
7. Куликов И.С. Термодинамика оксидов: Справочник. -М.: Металлургия, 1986.
8. Третьяков Ю.Д. // Термодинамика ферритов. -Л.: Химия, 1967.
9. Третьяков Ю.Д. // Химия нестехиометрических оксидов. -М.: Изд-во МГУ, 1974.
10. Третьяков Ю.Д., Олейников Н.Н., Граник В.А. // Физико-химические основы термической обработки ферритов. -М.: МГУ, 1973.
11. Зиновик М.А. Автореф. дис. ... докт. хим. наук: -Свердловск, 1985.
12. Термические константы веществ: Справочник / Под ред. В.П.Глушко и др. -1972. -Вып. V, ч. 1, 2; 1974. -Вып. VII, ч. 1, 2.
13. Караетьянц М.Х., Караетьянц М.Л. // Основные термические константы неорганических и органических веществ. -М.: Химия, 1968.
14. Tretjakov In.D. // Ver. Buns. Phys. Chem. -1965. -69. -P. 396.
15. Гордеев Н. // Журн. неорган. химии. -1963. -8. -С. 944.