

УСПЕХИ ХИМИИ

ВЫПУСК 9

СЕНТЯБРЬ — 1984

ТОМ LIII

МОСКВА

ЖУРНАЛ ОСНОВАН В 1932 ГОДУ
ВЫХОДИТ 12 РАЗ В ГОД

УДК 541.118 : 546.02 : 549.3/7

ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНАЯ МИКРОКАЛОРИМЕТРИЯ
НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ*Топор Н. Д., Супоницкий Ю. Л.*

Изложена сущность метода высокотемпературной микрокалориметрии и показаны возможности использования его в различных областях — неорганической химии, минералогии, энергетике и др. Методики высокотемпературной микрокалориметрии систематизированы по типам изучаемых процессов: растворение, окисление, гидрирование, диссоциация, фазовые превращения, смешение расплавов, и др. и проиллюстрированы на веществах различного состава и назначения: металлы, оксиды, соли, синтетические и природные соединения, минералы. Результаты исследований сопоставлены с данными калориметрии растворения в водных растворах и калориметрии сожжения.

Библиография — 423 ссылки.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1425
II. Сущность метода и аппаратурное оформление	1426
III. Энталпии растворения неорганических веществ	1430
IV. Термохимическое изучение взаимодействия газ — твердое вещество	1444
V. Изучение диссоциации твердых веществ	1448
VI. Энталпии синтеза	1449
VII. Термохимия смешения расплавленных солей	1450
VIII. Высокотемпературные энталпии, определяемые методом смешения	1452

I. ВВЕДЕНИЕ

Теплопроводящие калориметры [1], теория и практика которых была разработана Тианом [2] и Кальве [3—9], благодаря высокой чувствительности при измерениях тепловых эффектов различных реакций и физических превращений, получили название микрокалориметров. Это название указывает на возможность определения очень малых количеств тепла (микрокалории) для образцов различной массы и размера. Микрокалориметры принято подразделять на микрокалориметры для низких (90—500 К), средних (273—700 К) и высоких температур (273—2100 К). В данном обзоре мы рассмотрим главным образом микрокалориметры для высоких температур (273—1800 К) и возможности их применения в химии, минералогии, производстве керамики, металлургии и других областях. Все типы указанных микрокалориметров принципиально не отличаются друг от друга. Главные различия состоят в конструкции рабочих термостатов (блоков), где размещаются окруженные термоспаями детекторные ячейки, в материалах, из которых они изготовлены, а также в конструкциях устройств для инициирования реакций. Потери тепла из высокотемпературного калориметра возрастают пропорционально T^4 ; это практически означает, что при 1000 К утечки тепла будут в 8 раз, а при 1500 К — в 27 раз больше, чем при 500 К. Невозмож-

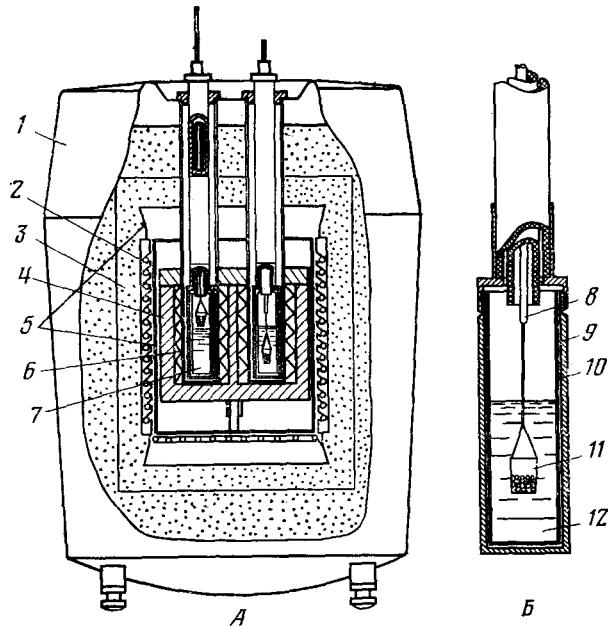


Рис. 1. А — Микрокалориметр типа Кальве: 1 — корпус калориметра, 2 — нагреватель, 3 — печь, 4 — массивный блок, 5 — металлические экраны, 6 — термопары, 7 — калориметрическая ячейка; Б — калориметрическая ячейка: 8 — керамический стержень, 9 — металлический корпус ячейки, 10 — платиновый стакан, 11 — платиновый тигель, 12 — растворитель-расплав

ность исключить эти потери затрудняет применение более точных адиабатических и других калориметров в области высоких температур (1050—1600 К) [10, 11].

Конструкция высокотемпературных микрокалориметров (ВТМК) позволяет вместо устранения потерь тепла из рабочих ячеек достигать практически полной компенсации их в течение опыта. Поэтому несмотря на меньшую точность измерений по сравнению с упомянутыми калориметрами ВТМК выигрывают в простоте, удобстве эксплуатации и надежности измерений в длительных экспериментах при высоких температурах (1000—1800 К). Высокотемпературный микрокалориметр является универсальным теплоизмерительным прибором, позволяющим определять энталпии различных химических реакций, физических превращений и фазовых переходов (плавление, испарение, адсорбция, смешение растворов, полиморфные переходы, переходы порядок — беспорядок и др.). По сравнению с другими калориметрами ВТМК позволяют изучать гетерогенные реакции и определять не только величину выделяемого или поглощаемого тепла, но и одновременно изучать кинетику процесса. Эти и ряд других преимуществ обеспечили широкое применение метода высокотемпературной микрокалориметрии в химии [12—16], минералогии [17—22], металлургии [23—30], в изучении термодинамики твердых растворов (переходы порядок — беспорядок) [31, 32] и др. В настоящее время ВТМК применяют также для исследования термохимии солевых и металлических систем, используемых для аккумуляции солнечной энергии и земного тепла (33—36].

II. СУЩНОСТЬ МЕТОДА И АППАРАТУРНОЕ ОФОРМЛЕНИЕ

Высокотемпературные микрокалориметры (1300 К) появились в 1955—1966 гг. [37—39] после разработки теории теплопроводящих калориметров [40—42] и создания электронных регуляторов для поддержания в блоках высоких температур с высокой точностью [43—45]. На рис. 1 показана конструкция высокотемпературного микрокалориметра Кальве (1000° С) фирмы «Сетарам». Собственно микрокалориметр состоит из двух калориметрических ячеек, симметрично расположенных

в цилиндрических отверстиях массивного блока, изготовленного из жаростойкой стали [46] или из плавленого глинозема [47]. Между внешней поверхностью каждой детекторной ячейки и цилиндрической поверхностью отверстия блока расположена батарея из Pt—PtRh (13%) термопар (396 спасв). Батареи двух ячеек соединены по дифференциальной схеме. Часть термопар может быть использована для генерирования в детекторных ячейках эффекта Пельтье [4, 48, 49].

Небольшое изменение температуры блока вызывает одинаковый поток тепла к обеим ячейкам, и в термобатареях возникают одинаковые ЭДС, которые благодаря дифференциальному соединению взаимно компенсируются. Если в одной из ячеек происходит изменение температуры, то возникает ЭДС, пропорциональная интенсивности потока тепла от этой детекторной ячейки к блоку (или наоборот). Эта ЭДС усиливается и регистрируется графически с помощью самописца. Площадь, ограниченную кривой тепловыделения и нулевой линией и пропорциональную тепловому эффекту искомого процесса, измеряют планиметрами, электронными интеграторами или ЭВМ [50, 51]. Форма кривой определяет тепловую мощность процесса в каждый момент времени, что позволяет изучать его кинетику [52—54]. Для определения основных констант прибора — чувствительности и постоянной времени, проводят его калибровку [4, 8]. Авторами [55, 56] обнаружено, что геометрическая форма образца и степень заполнения ячейки влияют на характер кривой и могут вносить ошибки в постоянную времени прибора.

Экспериментально определение констант микрокалориметра проводят различными методами: электрической калибровкой по эффекту Джоуля, помещая в детекторную ячейку омическое сопротивление [57]; измеряя теплоты плавления или растворения химических соединений-эталонов, значения которых хорошо известны [25, 58, 59]; по известным теплотам химических реакций [60—64]; методом смешения¹ эталонных веществ, температурные изменения энталпии которых известны. Калибровку по эффекту Джоуля можно проводить и без омического сопротивления, используя сопротивление самих термопар, окружающих детекторную ячейку (эффект Пельтье); при применении калибровки по эффекту Пельтье нет утечки тепла по проводам [49, 65]. Электрическая калибровка по эффекту Джоуля не получила широкого распространения в методе высокотемпературной микрокалориметрии. Для калибровки ВТМК используют главным образом метод смешения, т. е. определяют основные константы прибора по изменению теплосодержания эталонных образцов Pt, Au или Al₂O₃, которые после термостатирования при 298 К сбрасывают в рабочую ячейку микрокалориметра, нагретую до заданной температуры [66, 67]. Метод смешения используют для калибровки калориметров, предназначенных как для измерений высокотемпературных энталпий, так и для измерений энталпий растворения металлов и соединений в различных растворителях-расплавах. В ряде методик в ячейки вводят дополнительные устройства, например, для инициирования химической реакции. Именно возможность ввода в рабочие ячейки различных приспособлений (ампул, манипуляторов, инициирующих устройств, мешалок) является важным преимуществом ВТМК перед другими типами калориметров.

В последние годы получили распространение методы программирования и полной автоматизации калориметрического эксперимента [68—70].

Большие высокотемпературные микрокалориметры. Широкое развитие получила высокотемпературная микрокалориметрия после организации в 1957 г. в Марселе Института микрокалориметрии и термогенеза [71], в мастерских которого были изготовлены первые высокотемпературные микрокалориметры (1300 K) [46]; по их образцу фирма «Сетарам» в Лионе приступила к массовому выпуску приборов со следующими техническими характеристиками: температурный диапазон 300—

¹ В литературе встречаются другие термины: метод сброса, дгор-калориметрия.

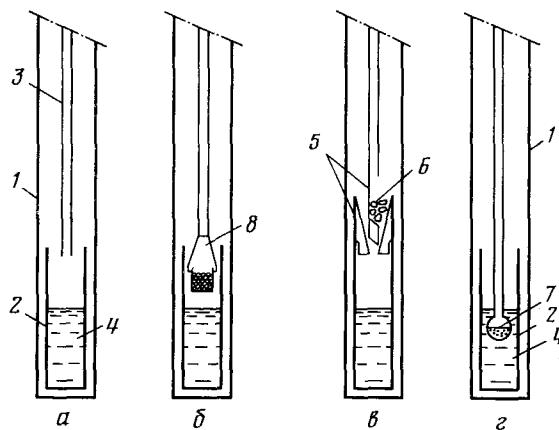


Рис. 2. Типы реакционных устройств, размещаемые в калориметре для измерения энталпий растворения в расплавах: 1 — корпус ячейки, 2 — платиновый реакционный стакан, 3 — направляющая трубка, 4 — растворитель-расплав, 5 — графитовый держатель образца для подогрева до температуры растворителя и для сброса, 6 — образец, 7 — ампула с образцом, 8 — держатель цангового типа для подогрева образца до температуры растворителя и для сброса

1300 К, скорость нагрева 0,5—60 град/ч, чувствительность 2,5 мДж или 4 мкВ/мВт, константа времени 120—130 с (1100 К); размеры рабочих ячеек: диаметр 17 мм, высота 80 мм, объем 15 см³; параметры самого ВТМК: высота 100 см, диаметр 60 см, масса 300 кг. Такой ВТМК (1300 К) относится к типу больших микрокалориметров и благодаря температурной стабильности в изотермических условиях позволяет проводить длительные опыты (недели, месяцы). Применение больших высокотемпературных микрокалориметров (1300 К) было связано с исследованиями по термохимии, главным образом, металлов и металлических сплавов [40, 55, 72—75]. В зависимости от цели исследования для металлических систем твердая фаза — жидкость были разработаны устройства, позволяющие проводить опыты в воздушной или инертной среде и в вакууме [74—86].

Для повышения чувствительности и улучшения воспроизводимости результатов при измерении теплосодержания и определении теплоемкости твердых тел в [19] была использована специальная рабочая ячейка с перегородкой и полуавтоматическое устройство для сброса образца в ячейку [87, 88]. Простая методика определения теплот плавления и растворения заключается в сбросе твердого образца (298 К) в жидкость, находящуюся в рабочей ячейке калориметра при заданной температуре [27, 28, 88] (рис. 2, а). Недостатком этого метода является то, что регистрируемый тепловой эффект процесса состоит из двух эффектов: эндотермического, вызванного изменением энталпии твердого вещества, и теплового эффекта процесса растворения твердого вещества в жидкости. Оба эффекта накладываются друг на друга, а разделение их при интегрировании площадей под кривыми бывает затруднительным и вызывает большие погрешности, трудно поддающиеся учету [17]. Значительно лучше результаты при определении теплот растворения получаются, когда твердое тело подвешивают в небольшой чашечке на малом расстоянии от жидкости и сбрасывают в жидкость уже после достижения температурного равновесия, например, путем раскрытия цангового механизма, управляемого снаружи (рис. 2, б) [80]. Очень надежные и точные результаты дает методика «косвенного сброса». Твердый образец, находящийся при комнатной температуре, сбрасывает в ампулу из графита, расположенную над расплавом, и терmostатируют при той же температуре, что и расплав в калориметре (рис. 2, в). После достижения температурного равновесия твердый образец с помощью манипулятора опус-

кают в жидкость для измерения энталпии растворения. Метод может быть реализован в вакууме и в инертной атмосфере.

При изучении энталпий смешения расплавленных солей одну из солей в запаянной кварцевой ампуле опускают в рабочую ячейку с расплавом другой соли. После достижения температурного равновесия ампулу разбивают манипулятором и измеряют энталпию смешения расплавов или растворения твердой соли в расплаве (рис. 2, г) [89—92]. Для определения энталпий растворения малых навесок применительно к ВТМК фирмы «Сетарам» было сконструировано специальное устройство для запуска реакции [71]. Для устранения коррозии устройство было изготовлено из окисной керамики (Al_2O_3) и жаростойкого сплава, не дающего окалины до 1600 К. Успехи микрокалориметрического изучения металлов и сплавов привели к созданию в различных лабораториях специальных ВТМК (1500 и 1880 К) для изучения парциальных энталпий взаимодействия кислорода с нестехиометрическими оксидами железа, урана, циркония и др. В этих конструкциях благодаря интенсивной радиационной передаче тепла не требуется непосредственного контакта термопар со стенкой ячейки или блока. Калибровку проводят по известным энталпиям окисления тория кислородом [93—98]. Для изучения энталпий растворения металлов в жидком алюминии и олове [99, 100] и для измерений энталпий смешения жидких металлов с серой и селеном [101] были сконструированы ВТМК (1000 К) с ячейками из графита или платины, в которых возможно проведение опытов в вакууме.

В 1955 г. Клеппа (США) сконструировал высокотемпературный теплопроводящий микрокалориметр с одной рабочей ячейкой, предназначенный для изучения процессов растворения металлов при 800 К [37], а в 1960—1966 гг. он же разработал конструкцию ВТМК с двумя рабочими ячейками [12, 38, 102, 103], предназначенную для исследования растворения оксидов и силикатов в оксидных расплавах, впервые подобранных для этих целей в работе [104]. В следующей модели хромель-алюмелевые термоспай были заменены на Pt—PtRh (13%), и ВТМК был прокалиброван методом смешения с помощью образцов платины и золота. Автор впервые применил оригинальное устройство для инициирования растворения, симметрично размещаемое в обеих ячейках. Для определения энталпий растворения твердых неорганических соединений в расплавах состава $3\text{Na}_2\text{O}\cdot4\text{MoO}_3$ по методике Навроцкой был сконструирован ВТМК до 1100 К с кварцевым устройством для «запуска» реакции [105].

Высокотемпературные микрокалориметры с малым количеством термопар. В последние годы появились теплопроводящие калориметры с пределом рабочей температуры до 1800 К. Блоки таких калориметров изготовлены из молибдена и уменьшены в размерах; авторы [106, 107] применили плоские термобатареи PtRh (6%) — PtRh (30%) или WRh (5%) — WRh (10%) с меньшим количеством термопар, вставляющиеся в боковую прорезь рабочей ячейки. Этот ВТМК предназначен для работы на воздухе и в вакууме при 800—1800 К [108, 109]. Другой тип калориметра, изготовленный фирмой «Сетарам», отличается от ВТМК (1300 К) той же фирмой тем, что обе калориметрические ячейки из плавленного Al_2O_3 расположены в нем вертикально и коаксиально одна над другой (рис. 3). Детекторные ячейки, термобатарея, устройство для циркуляции аргона и для охлаждения водой помещены в вертикальную печь с большой равномерной температурной зоной; печь можно нагревать до 2000 К. Применительно к изучению металлов и металлических систем ме-

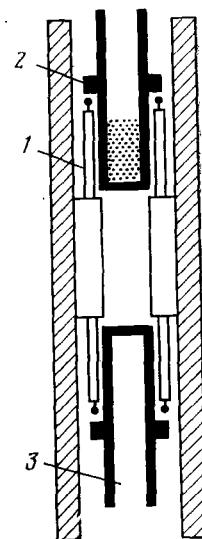


Рис. 3. Схема вертикального расположения ячеек в ВТМК (1800 К): 1 — термопара, 2 — реакционное устройство с расплавом, 3 — пустая ячейка

тодика измерений на нем рассмотрена в работах [110—113], однако его возможности полностью не изучены. В следующем типе теплопроводящих микрокалориметров в отличие от микрокалориметра Тиана—Кальве спаи термобатареи соединены последовательно [114, 115]. Такой ВТМК может работать в температурном интервале 298—1500 К или 103—900 К в режиме программируемого нагрева в вакууме или в среде инертных газов. Для определения теплот смешения летучих, твердых и жидких солей сконструирован теплопроводящий микрокалориметр сферической формы, в котором смешение жидких компонентов, находящихся в запаянной кварцевой ампуле, достигается поворотом калориметра на 180°. Калибровку ВТМК производили по эффекту Джоуля при помощи калибровочного сопротивления, погрешность определения энталпий смешения составила 4% [116].

Теплопроводящие калориметры типа ДТА. Теплопроводящие микрокалориметры, снабженные регулятором температуры для поддержания стабильной скорости нагрева (охлаждения), сохраняя преимущества ВТМК, приобретают дополнительные функции приборов количественного термического анализа. Однако большие ВТМК (1300 К) со множеством термоспаев, с большой постоянной времени с трудом могут быть использованы для работы в режиме программированного нагрева. Скорость нагрева должна быть небольшой (0,5—8 град/ч), в противном случае не будет стабильности нулевой линии. Большое время проведения эксперимента и необходимость уменьшения чувствительности прибора делают большие ВТМК мало пригодными для работы в режиме постоянного нагрева, хотя такая возможность (для определения больших тепловых эффектов, например, при плавлении) и существует [39, 64, 90, 95, 117—118].

В СССР один из первых микрокалориметров для исследования скорости гетерогенных реакций твердое вещество — газ и диссоциации при 770 К был изготовлен на Химическом факультете МГУ [119]. В [120] описан микрокалориметр, предназначенный для изучения теплоемкостей, фазовых переходов, старения металлов и др., работающий при 400—1100 К. Дифференциальный микрокалориметр, сконструированный авторами работы [121] в соответствии с принципом Кальве и работающий в интервале 300—1000 К, предназначен в основном для количественной термографии; калибровка электрическая, с точностью 3—5%, масса образца 0,6—6 г.

Микрокалориметры, рассчитанные на работу в режиме нагрева и охлаждения (1—20 град/мин), называют «сканирующими калориметрами». Дифференциальный сканирующий микрокалориметр (ДСК) фирмы «Сетапарм» сочетает точность и чувствительность традиционного ВТМК и быстроту проведения опытов, характерную для метода ДТА [122, 123]. Такой ДСК работает в интервале 150—1000 К в изотермическом и сканирующем режимах; работой прибора управляет ЭВМ; константа времени детектора равна 12 с.

III. ЭНТАЛЬПИИ РАСТВОРЕНИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Во многих калориметрических методиках энталпии растворения служат основой для определения энталпий образования — фундаментальных термохимических характеристик, используемых в химии, минералогии, металлургии, энергетике и др. [124—135]. Однако различные тугоплавкие соединения и минералы нерастворимы в кислотах, даже при повышенных температурах (298—353 К). Поэтому калориметрическое изучение растворения в водных растворах кислот непригодно для определения энталпий образования тугоплавких соединений или минералов. Существенно более эффективным методом, чем кислотная калориметрия, является высокотемпературная микрокалориметрия растворения, где вместо водного раствора кислоты используют жидкий расплав, обладающий значительной растворяющей способностью при 1000—1200 К. Методика измерений была разработана автором [38] в 1960 г.

ТАБЛИЦА 1

Сравнительная характеристика калориметрических методов определения энталпий образования силикатов [20, 53]

Характеристики метода	Калориметрия растворения в кислотах (HF и др.)	Высокотемпературная микрокалориметрия растворения в расплавах
Принцип метода Температурный интервал работы, К	адиабатический калориметр 289—398 (в зависимости от типа калориметра)	микрокалориметр Кальве 298—1800 (в зависимости от типа калориметра)
Масса образца для одного опыта	500—2000 мг	5—300 мг
Пример экспериментально определенной величины: $(\Delta H_T^0)_{\text{раств}}$ (α — SiO_2), ккал/моль	$-33,0 \pm 0,02$	$-1,01 \pm 0,05$
Погрешность определения (достигнутая) $(\Delta H_T^0)_{\text{раств}}$, %	0,1	1
Погрешность расчетной энталпии образования силиката (ΔH_f^0) , ккал/моль	0,1—0,2	0,1—0,2
Влияние разбавления и изменения концентрации раствора на величину $\Delta H_{T, sol}^0$	значительное	незначительное
Расторимость наиболее важных оксидов (Al_2O_3 , Cr_2O_3 , MgO , SiO_2 и др.)	удовлетворительная или плохая	хорошая (при 1000—1300 К)
Работа с гидратированными соединениями	возможна	затруднительна

после создания им высокотемпературного микрокалориметра типа Тиана—Кальве со специальным устройством из кварца для изучения растворения образцов массой 50—300 мг [12, 37]. По этой методике определяют изменение энталпии при растворении навески твердого вещества в жидким растворителе, представляющем собой расплав определенного состава.

Аналогичное устройство для растворения, выполненное из огнеупорной керамики и жаропрочного сплава, описано в [66]. Преимуществом этого устройства является возможность работы с малыми навесками изучаемых веществ, что позволяет исследовать редкие вещества (яды, синтетические соединения, космические минералы). Как правило, величины энталпии растворения в расплавах на порядок меньше, чем энталпии растворения в водных растворах кислот. Это означает, что хотя погрешность определения энталпии растворения в ВТМК составляет ~1% [18, 52, 136], а в калориметрии растворения в кислотах она равна ~0,1%, погрешность энталпии образования изучаемого вещества в обоих случаях будет одинаковой (табл. 1). Основное преимущество методики ВТМК для исследования растворения — возможность измерения энталпий растворения тугоплавких соединений (оксиды, хромиты, ферриты, силикаты, алюмосиликаты и др.), на образцах массой 5—30 мг. Однако необходимо отметить и ограничения метода — трудности при изучении гидратированных соединений, в том числе искусственных и природных минералов. Методики изучения растворения в расплавах подробно рассмотрены в работах [9, 12, 17, 18, 51, 66, 136—141].

1. Оксидные растворители

Так же как и в классической калориметрии растворения [142], основной задачей при термохимическом исследовании растворения веществ в расплавах является выбор растворителя-расплава. До настоящего времени, несмотря на накопленные знания по физической химии расплавов

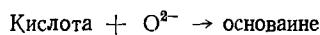
и полученные диаграммы состояния, отсутствуют научно обоснованные критерии для выбора растворителя-расплава в зависимости от состава изучаемых соединений. Можно сформулировать основные требования, которые необходимо соблюдать при выборе растворителя.

1. С учетом существующего температурного предела измерений в методе высокотемпературной микрокалориметрии температура плавления растворителя должна быть сравнительно невелика (900–1200 К), а давление паров должно быть настолько мало, чтобы энталпия испарения не искажала проводимые измерения.

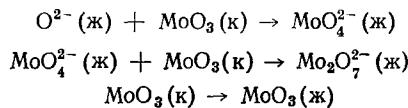
2. Растворитель должен обладать буферной емкостью, т. е. иметь концентрационную область, в которой энталпия растворения практически не зависит от состава растворителя.

3. Растворитель должен быть стабилен в атмосфере, в которой проводятся измерения.

Наиболее важная характеристика растворителя-расплава — его кислотно-основные свойства; величина и знак энталпии растворения определяются степенью кислотности-основности растворителя [12]. Шкалу основности оксидных растворителей-расплавов можно интерпретировать как ряд состояний иона кислорода между O^{2-} и O^- в результате поляризации в присутствии катионов металлов [143]. Тогда равновесие кислотно-основных свойств в оксидном расплаве можно записать в виде:



Чем больше активность иона кислорода, тем сильнее выражена основность расплава [144–146]. Например, в системе Na_2O — MoO_3 оксид натрия — сильно основной оксид (основание), MoO_3 — сильно кислотный оксид (кислота). В результате можно изобразить растворение MoO_3 в расплаве, богатом оксидом натрия, как цепочку следующих равновесий:



Наибольшее распространение в высокотемпературной микрокалориметрии получили растворители на основе оксидов, так называемые оксидные растворители. Впервые возможность применения оксидного растворителя (V_2O_5) для растворения оксидов ряда металлов при 958 ± 5 К и ванадатов свинца при 953 К была показана в работах [147, 148]. В других исследованиях V_2O_5 не использовался, что объясняется отсутствием у него кислотно-основных свойств. Дальнейшие усилия исследователей были направлены на поиски расплавов, совмещающих кислотные и основные свойства, так как только такие расплавы могут выполнять функции калориметрического растворителя — обладать кислотно-основным равновесием. Из фазовой диаграммы системы PbO — B_2O_3 [149–151] известна область составов (17–67% B_2O_3), существующих при 973 К в жидком состоянии; для состава $2PbO \cdot B_2O_3$ обнаружена буферная емкость, и он оказался пригодным для растворения многих оксидов (SiO_2 , GeO_2 , Fe_2O_3) [152]. Менее распространенный расплав для тех же оксидов соответствует составу $9PbO \cdot 3CdO \cdot 4B_2O_3$ тройной системы PbO — CdO — B_2O_3 [153, 154].

Области составов системы PbO — B_2O_3 , соответствующие буферной емкости растворителя, видны на рис. 4, однако было обнаружено, что такие оксиды, как TiO_2 , SnO_2 , NiO и их соединения не растворимы в этих растворителях. Авторы работы [155] предложили для этих оксидов так называемый молибдатный расплав состава $3Na_2O \cdot 4MoO_3$ (75% Na_2MoO_4 —25% MoO_3) (рис. 5); вследствие значительной летучести этот расплав непригоден при температурах выше 700°C и неустойчив в восстановительной среде. При изучении кислотно-основных свойств системы K_2MoO_4 — MoO_3 авторы работы [156] установили, что в области составов 35–80 моль% MoO_3 указанная система более легкоплавка, чем

Na_2MoO_4 — MoO_3 , и составы 40—50 мол. % MoO_3 могут быть использованы в качестве калориметрического растворителя при 820 К (рис. 6).

С целью нахождения новых калориметрических растворителей были изучены оксидные системы PbO — SiO_2 при 1173 К [157], PbO — GeO_2 при 1173 К [158], Li_2O — B_2O_3 при 1213 К и Na_2O — B_2O_3 при 1258 К [159]. На основании исследования [159] был обнаружен растворитель состава 0,5 LiBO_2 —0,5 NaBO_2 , жидкий при 940 К. Тройная эвтектическая смесь состава Na_2O — B_2O_3 — SiO_2 , жидкая при 1973 К, является хорошим

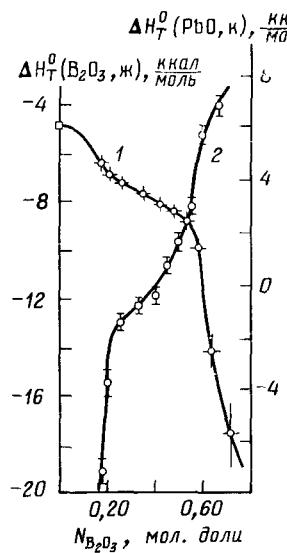


Рис. 4

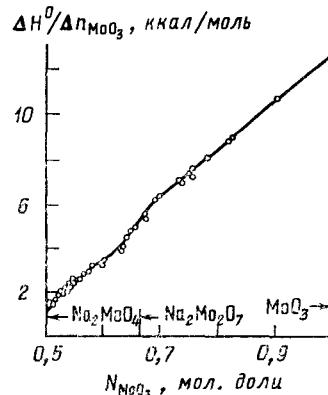


Рис. 5

Рис. 4. Зависимость энталпии растворения PbO (1) и B_2O_3 (2) от мольной доли B_2O_3 в расплаве PbO — B_2O_3 при 1173 К, N — мольная доля

Рис. 5. Зависимость энталпии растворения MoO_3 от мольной доли MoO_3 (N_{MoO_3}) в расплаве Na_2O — MoO_3

Рис. 6. Зависимость энталпии растворения MoO_3 от мольной доли (N) MoO_3 в расплаве K_2O — MoO_3

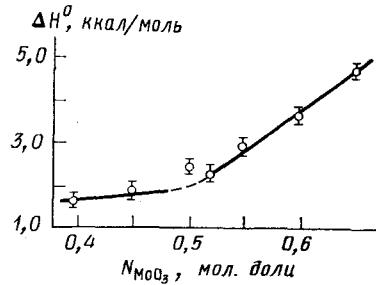


Рис. 6

растворителем для растворения SiO_2 , Al_2O_3 , MgO , CaO , FeO , MnO в восстановительной среде. Однако указанный состав гигроскопичен, что вызывает ряд трудностей при изготовлении и хранении. Буферные свойства были обнаружены для некоторых составов системы Na_2O — P_2O_5 [160]. В пределах 56—61 мол. % Na_2O фосфаты являются жидкими при 1116 К и представляют несомненный интерес в качестве перспективного калориметрического растворителя. Однако до настоящего времени фосфатный расплав не нашел широкого применения в высокотемпературной микрокалориметрии. Сводка основных характеристик распространенных и новых растворителей-расплавов приведена в табл. 2. Практически неограниченные возможности для дальнейшего поиска растворителей-расплавов открывают широкие перспективы использования методики высокотемпературной микрокалориметрии для изучения различных классов неорганических веществ.

ТАБЛИЦА 2

Состав и области применения растворителей-расплавов, используемых в методе высокотемпературной микрокалориметрии растворения [17, 20, 249]

Состав расплава	Интервал применения, К	Применение для растворения	Примечания
$2\text{PbO}\cdot\text{B}_2\text{O}_3$ или $9\text{PbO}\cdot3\text{CdO}\cdot4\text{B}_2\text{O}_3$ *	920—1170	SiO_2 , GeO_2 , Fe_2O_3 , Cr_2O_3 , MgO , CaO , NiO , CuO , ZnO , CdO , Cu_2O	непригоден для растворения TiO_2 , SnO_2 , Mn_2O_3
$3\text{Na}_2\text{O}\cdot4\text{MoO}_3$	870—1020	TiO_2 , SnO_2 , Mn_2O_3 , MgO , CaO , NiO , ZnO , CdO , Ln_2O_3	кислотные оксиды и SiO_2 растворяют плохо, летуч при $T > 970$ К
$0,35\text{Na}_2\text{O}\cdot0,35\text{B}_2\text{O}_3\cdot0,3\text{SiO}_2$	1070—1170	SiO_3 , Al_2O_3 , MgO , CaO , FeO^{**} , MnO^{**}	гигроскопичность (специальные условия для хранения)
$0,5\text{Li}_2\text{O}\cdot0,5\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{B}_2\text{O}_3$ ($\text{LiBO}_2+\text{NaBO}_2$)	940	WO_3 , FeO , MnO	новый растворитель, методика не разработана
$2,5\text{Na}_2\text{O}\cdot1,5\text{P}_2\text{O}_5$ ($\text{NaPO}_3+\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$)	1120	WO_3	то же

* Растворитель более узкого назначения.

** Требуется восстановительная среда.

2. Минералы и силикатные системы

Энталпии образования минералов используют для термодинамических расчетов при моделировании процессов природного и искусственно-го минералообразования [161, 162]. Метод высокотемпературной микрокалориметрии растворения развивался на примере тугоплавких природных и синтезированных минералов.

Система $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$. В 1964 г. впервые определили энталпию растворения оксида Al_2O_3 [153, 163], а затем энталпии растворения полиморфных модификаций соединения Al_2SiO_5 — минералов андалузита, кианита, силлиманита и муллита в тройном растворителе $9\text{PbO}\cdot3\text{CdO}\cdot4\text{B}_2\text{O}_3$ при 968 ± 2 К [164, 165]. На основании рассчитанных энталпий образования и других термохимических констант (энтропия, теплоемкость) была построена $p-T$ -диаграмма системы $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ в широком интервале температур и давлений [166]. Дополнительные исследования по энталпиям растворения минералов состава Al_2SiO_5 в расплаве $2\text{PbO}\cdot\text{B}_2\text{O}_3$ при 974 ± 2 К [167, 168, 169] позволили уточнить $p-T$ -диаграмму, в результате чего координаты тройной точки для системы $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ совпали с данными других авторов [170—173].

На основании измеренных энталпий растворения модификаций SiO_2 (кварц, кристобалит, коэсит, стишовит, стекло) в расплаве $9\text{PbO}\cdot3\text{CdO}\cdot4\text{B}_2\text{O}_3$ при 970 ± 2 К и высокотемпературных энталпий, определенных методом смешения, была построена $p-T$ -диаграмма стабильности коэсит-стишовитовой системы, рассчитана термодинамика полиморфного превращения [86] и высокотемпературных равновесий модификации SiO_2 и сделаны выводы для геологии и сейсмологии [174]. На примере силлиманита было установлено различие в энталпиях растворения образцов [175], выдержаных перед опытами при различных температурах (влияние степени упорядоченности структуры).

Система $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$. Исследования полей устойчивости твердых фаз в системе $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ обычно проводят с применением аппаратуры для высоких и сверхвысоких давлений и температур [176, 177]. Технические трудности и длительность этого экспериментального метода, отсутствие литературных термохимических величин для термодинамического анализа полей устойчивости твердых фаз на $p-T$ -диаграммах способствовали развитию термохимического изучения минералов в расплаве $2\text{PbO}\cdot\text{B}_2\text{O}_3$ при $1000-1300$ К [178—181] (табл. 3, 4). Из определенных данных методом энталпий образования и теплоемкостей с использованием известных значений энтропии могут быть рассчи-

таны многие реакции, являющиеся моделями процессов, происходящих в коре и верхней мантии земли и используемых в силикатной технологии. Различия, полученные в энталпиях растворения для природных соединений и для синтетических аналогов, указывают на недопустимость некритического переноса данных синтетической системы на природную, даже в случаях близости состава фаз.

При измерении энталпий растворения силикатов и алюминатов магния в расплаве $2\text{PbO}\cdot\text{B}_2\text{O}_3$ при 973 К (180) и MgAl_2O_4 в $9\text{PbO}\cdot3\text{CdO}\cdot4\text{B}_2\text{O}_3$ [181, 182] было обнаружено, что растворение MgO происходит медленно и не количественно при 973 К, и характеризуется двумя тепловыми эффектами — сначала наблюдается большой экзо-эффект, затем — малый эндо-эффект. Такое двухэтапное растворение авторы работы [181] объяснили образованием промежуточного соединения (экзо-эффект), а затем его растворением (эндо-эффект). При 1173 К растворение MgO происходит полностью и с большей скоростью, при этом экзо-эффект почти исчезает [183—186]; результаты определения энталпии образования силиката магния хорошо согласуются с данными, полученными методом калориметрии растворения в кислотах (см. далее табл. 11). Следовательно, исследование соединений магния в расплавах следует проводить при температурах не ниже 1173 К [136, 187]. С помощью измерения энталпий растворения сапфира в $2\text{PbO}\cdot\text{B}_2\text{O}_3$ при 973 К показано влияние температур на стабильность природного упорядоченного и синтетического неупорядоченного сапфиров [188, 189].

Система CaO—MgO—Al₂O₃—SiO₂. Энталпии образования твердых фаз этой системы, определенные по энталпиям растворения в расплаве $2\text{PbO}\cdot\text{B}_2\text{O}_3$ при 970 К, приведены в работах [137, 190] (см. табл. 4, 5). Авторы [155] проверили зависимость полученных величин энталпии растворения от величины навески аортита; для навесок 43,72—34,90 мг не было замечено существенного изменения в энталпиях растворения. Экспериментальное определение энталпии растворения природных гранатов (грессуляра, андрадита и пиропа) при 973 К в расплаве $2\text{PbO}\cdot\text{B}_2\text{O}_3$ проведено в [191]. В координатах $p—T$ с привлечением метода Скройнемакерса рассмотрены фазовые соотношения пиропа и минералов гранулитовой и эклогитовой фаций [192, 193]. Для гроссуляра $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$, андрадита $\text{Ca}_3\text{Fe}_2(\text{SiO}_4)_3$ и уваровита $\text{Ca}_3\text{Cr}_2(\text{SiO}_4)_3$ проведен анализ термохимических данных и на основании наиболее надежных экспериментальных данных по $p—T$ -равновесиям рассчитана энергия Гиббса [194].

Термохимические свойства наиболее важных фаз системы $\text{CaO}—\text{MgO}—\text{SiO}_2$ [195] также исследованы методом высокотемпературной микрокалориметрии растворения в расплаве $2\text{PbO}\cdot\text{B}_2\text{O}_3$ при 1000—1300 К [183, 184], а для MgSiO_3 при 965 ± 2 К в двух растворителях — $2\text{PbO}\cdot\text{B}_2\text{O}_3$ и $9\text{PbO}\cdot3\text{CdO}\cdot4\text{B}_2\text{O}_3$ (табл. 4).

Новые данные по энталпии фазового $\alpha \rightarrow \beta$ перехода CaSiO_3 получены из энталпий растворения обеих фаз в расплаве $2\text{PbO}\cdot\text{B}_2\text{O}_3$ при 973 К [196]. Совершенствование экспериментальной техники высокотемпературной микрокалориметрии растворения [137, 198, 199] позволило повысить точность определения энталпии растворения фаз и твердых растворов системы $\text{CaO}—\text{MgO}—\text{SiO}_2—\text{Al}_2\text{O}_3$. Так, для ряда минералов этой системы, синтезированных при высоких температурах и давлениях, определены энталпии растворения крайних членов в $2\text{PbO}\cdot\text{B}_2\text{O}_3$ (970 К) и на их основании изучена термохимия твердых растворов [198—201].

Энталпии растворения в $2\text{PbO}\cdot\text{B}_2\text{O}_3$ (970 К) крайних членов оливиновой системы Mg_2SiO_4 (форстерит) — Fe_2SiO_4 (фаялит) позволили изучить модель молекулярной активности силикатных минералов², имеющую большое значение для расчета природных систем [202—204]. Определение энталпий растворения в $2\text{PbO}\cdot\text{B}_2\text{O}_3$ (1036 К) минералов групп-

² Для системы $\text{Mg}_2\text{SiO}_4—\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ изучены энталпии образования твердых растворов путем измерения энталпий растворения в расплаве $\text{LiBO}_2—\text{NaBO}_2$ в среде аргона при 1180 К [220].

ТАБЛИЦА 3

**Энталпии растворения оксидов в высокотемпературных растворителях
на основе оксида бора (ΔH_T^0 , ккал/моль)**

Оксид	T, K	ΔH_T^0	Ссылки	T, K	ΔH_T^0	Ссылки
					2PbO·B ₂ O ₃	
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	978	$7,6 \pm 0,2$	[153]	965	$7,88 \pm 0,24$	[180]
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	—	—	—	1173	$7,47 \pm 0,13$	[180]
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	—	—	—	970	$7,73 \pm 0,08$	[179]
$\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$	978	2,3	[164]	—	—	—
$\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$	978	5 ± 3	[164]	—	—	—
Al_2O_3	978	4,6	[164]	—	—	—
SiO_2	943	$-3,64 \pm 0,07^a$	[165]	943	$-1,02 \pm 0,05$	[197, 404]
SiO_2	970	$-3,1 \pm 0,16$	[86]	965	$-1,04 \pm 0,07^a$	[180]
SiO_2	970	$-2,8 \pm 0,1^b$	[86]	1173	$1,03 \pm 0,05^a$	[180]
SiO_2	970	$-3,5 \pm 0,1^c$	[86]	970	$-1,23 \pm 0,07^a$	[179]
SiO_2	970	$-3,8 \pm 0,1^d$	[86]	986	$-0,76 \pm 0,10^a$	[205]
SiO_2	970	$-3,5 \pm 0,1^e$	[86]	973	$-1,01 \pm 0,05^a$	[185]
SiO_2	970	$-4,45 \pm 0,15^k$	[86]	1070	$0,19 \pm 0,05^a$	[185]
SiO_2	970	$-4,5 \pm 0,1^h$	[86]	—	—	—
MgO	965	$-2,19 \pm 0,16$	[197]	965	$0,72 \pm 0,03^3$	[180]
MgO	970	$-2,19 \pm 0,16$	[222]	1173	$2,01 \pm 0,54^3$	[180]
MgO	970	$-8,86 \pm 0,07^k$	[222]	1173	$1,99 \pm 0,44^3$	[185]
MgO	958	$-9,4 \pm 0,6^l$	[147]	970	$1,18 \pm 0,08^3$	[179]
MgO	—	—	—	986	$1,39 \pm 0,17^3$	[205]
MgO	—	—	—	1070	$1,68 \pm 0,23^3$	[185]
MgO	—	—	—	1170	$2,1 \pm 0,4^3$	[185]
MgO	—	—	—	935	$-1,8 \pm 0,8$	[197]
CaO	958	$-32,7 \pm 0,7^l$	[147]	936	$-13,03 \pm 0,22$	[205]
CaO	—	—	—	970	$-13,18 \pm 0,29$	[137]
CaO	—	—	—	973	$-13,30 \pm 0,07$	[185]
CaO	—	—	—	967	$-15,08 \pm 0,17$	[187]

Примечания: ^a кварц; ^b кварц-1; ^c кварц-2; ^d кристобалит; ^e коссит-1; ^f коссит-2; ^g стишиовит; ^h периклаз; ⁱ стеклообр.; ^k растворитель $3\text{Na}_2\text{O}\cdot4\text{MoO}_3$; ^l растворитель V_2O_5 .

пы пироксенов ($\text{MgCaSi}_2\text{O}_6$, $\text{NiCaSi}_2\text{O}_6$, MnSiO_3) и энталпий плавления $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ (диопсид), $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ (диопсидовое стекло) [205], а также энталпий растворения кобальтовых силикатов ($\alpha\text{-Co}_2\text{SiO}_4$, $\beta\text{-Co}_2\text{SiO}_4$, $\gamma\text{-Co}_2\text{SiO}_4$), синтезированных при высоком давлении, позволило построить $p-T$ -диаграммы для силикатной системы SiO_2-MO [206]. Термохимия стекол, твердых и жидких фаз в системах $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6-\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8-\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$, $\text{SiO}_2-\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8-\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$, $\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{CaO}-\text{Na}_2\text{O}$, $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8-\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ (определение энталпий растворения в $2\text{PbO}\cdot\text{B}_2\text{O}_3$ (970, 986 K) и теплосодержания H_T-H_{298} (метод смешения в ВТМК)) изучена в [140, 207, 208]. По полученным результатам проведено термодинамическое изучение моделей фазовых равновесий применительно к жидким поверхностям тройных систем и к общим моделям структур геологических магм [209, 210, 211, 212].

Накопленный большой материал по высокотемпературной микрокалориметрии силикатных и оксидных систем позволил выделить соответствующие минеральные ассоциации, имеющие практическое значение в геохимии, петрологии, геотермометрии и в технологии силикатов [213, 214, 215, 216, 217]. В обзоре [218] показано использование термохимических данных при построении $p-T$ -диаграмм. В настоящее время метод высокотемпературной микрокалориметрии растворения используют для изучения «сухих» систем. Что касается изучения гидратированных химических соединений (минералов), то эта проблема находится в началь-

ТАБЛИЦА 4

Энталпии растворения ((ΔH_T^0) , ккал/моль) силикатов в расплаве $2\text{PbO}\cdot\text{B}_2\text{O}_3$ и образования из оксидов (ΔH_f^0 , ккал/моль); в скобках указано количество опытов

Соединение	<i>T</i> , К	(ΔH_T^0) раствор	ΔH_f^0	Ссылки
Al_2SiO_5 (силиманит)	974	$6,93 \pm 0,01$ (8)	—	[167]
Al_2SiO_5 (силиманит)	963	$7,11 \pm 0,29$ (11)	—	[175]
Al_2SiO_5 (силиманит-I)	970	$6,92 \pm 0,09$ (14)	$0,57 \pm 0,14$	[179]
Al_2SiO_5 (силиманит-II)	970	$7,07 \pm 0,09$ (11)	—	[179]
Al_2SiO_5 (кианит)	974	$8,35 \pm 0,17$ (15)	—	[167]
Al_2SiO_5 (кианит)	973	$8,38 \pm 0,23$ (6)	—	[193]
Al_2SiO_5 (кианит)	973	$8,42 \pm 0,11$ (12)	—	[397]
Al_2SiO_5 (андалузит)	973	$8,01 \pm 0,30$ (3)	—	[193]
Al_2SiO_5 (андалузит)	973	$7,42 \pm 0,15$ (10)	—	[397]
Al_2SiO_5 (андалузит-I)	974	$7,55 \pm 0,19$ (10)	$0,71 \pm 0,30$	[168]
Al_2SiO_5 (андалузит-II)	974	$7,62 \pm 0,21$ (24)	—	[168]
$\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$ (кордиерит)	963	$28,1 \pm 4,5$ (8)	$16,1 \pm 0,7$	[181]
$\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$ (кордиерит, стеклообр.)	963	$25,9 \pm 4,3$ (5)	—	[184]
$\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$ (кордиерит)	967	$30,04 \pm 0,86$ (6)	—	[178]
$\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$ (кордиерит)	970	$27,54 \pm 0,22$ (8)	$15,87 \pm 0,31$	[179]
$\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$ (кордиерит, синт.)	970	$27,95 \pm 0,42$ (6)	$16,28 \pm 0,48$	[179]
1,0% FeO)				
MgSiO_3 (энстатит)	967	$8,95 \pm 0,33$ (7)	—	[177]
MgSiO_3 (энстатит)	967	$8,4 \pm 1,9$ (4)	—	[180]
MgSiO_3 (энстатит)	970	$8,78 \pm 0,13$ (24)	$8,81 \pm 0,47$	[179]
$\text{Mg}_{0,7}\text{Al}_{0,2}\text{Si}_{0,9}\text{O}_3$ (энстатит)	970	$7,74 \pm 0,11$ (9)	$7,01 \pm 0,15$	[179]
MgSiO_3 (энстатит)	965	$8,36 \pm 0,19$ (13)	$8,68 \pm 0,21$	[180]
MgSiO_3 (энстатит)	1173	$11,19 \pm 0,15$ (7)	$8,45 \pm 0,57$	[180]
$\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_6$ (энстатит)	970	$17,20 \pm 0,21$ (5)	—	[198]
MgSiO_3 (клиноэнстатит)	1170	$18,28 \pm 0,19$ (12)	$8,36 \pm 0,27$	[187]
$\text{Al}_2\text{SiO}_4\text{F}_2$ (топаз фторист.)	970	—	$21,96 \pm 0,85$	[407]
$\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{SiO}_{10}$ (сапфирин)	967	$21,78 \pm 3,15$ (6)	$48,95 \pm 3,23$	[128]
$\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{SiO}_{10}$ (сапфирин, 1,7% FeO)	970	$20,02 \pm 1,22$ (12)	$45,88 \pm 1,25$	[179]
Mg_2SiO_4 (форстерит)	970	$16,11 \pm 0,24$ (23)	$14,97 \pm 0,27$	[179]
Mg_2SiO_4 (форстерит)	965	$15,84 \pm 0,13$ (7)	$15,44 \pm 0,05$	[180]
Mg_2SiO_4 (форстерит)	1173	$19,91 \pm 0,33$ (6)	$14,88 \pm 0,83$	[180]
Mg_2SiO_4 (форстерит)	1170	$19,22 \pm 0,19$	$14,30 \pm 0,33$	[184]
$\text{Mg}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ (пироп синт.)	970	$27,79 \pm 0,32$ (18)	$20,24 \pm 0,38$	[137]
$\text{Mg}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ (пироп)	970	$27,73 \pm 0,28$ (5)	—	[199]
$\text{Mg}_3\text{Al}_2\text{St}_3\text{O}_{12}$ (пироп)	973	$16,7 \pm 6$ (7)	—	[194, 192]
$\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ (гроссуляр)	973	$42,5 \pm 5$ (8)	—	[194, 192]
$\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ (гроссуляр)	970	$42,2 \pm 0,4$ (7)	—	[199]
$\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ (гроссуляр)	970	$42,44 \pm 0,4$ (11)	$77,91 \pm 0,6$	[137]
$\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ (андрадит-I)	975	$51,1$ (6)	—	[191, 192]
$\text{Ca}_3\text{Fe}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ (андрадит-II)	975	$51,6$ (3)	—	[191, 192]
$\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ (геленит)	970	—	$30,64 \pm 0,31$	[395]
$\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ (диопсид)	970	$20,53 \pm 0,75$ (17)	—	[199]
$\text{CaAl}_2\text{SiO}_6$ (чермакит)	970	$11,5 \pm 0,2$ (9)	—	[199]
$\text{CaAl}_2\text{SiO}_6$ (черманит)	970	$11,55 \pm 0,23$	$18,23 \pm 0,29$	[137]
$\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ (акерманит)	970	—	$42,92 \pm 0,72$	[395]
$\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ (диопсид синт.)	970	$20,38 \pm 0,24$ (6)	—	[198]
$\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ (диопсид)	970	$20,53 \pm 0,25$ (17)	$34,99 \pm 0,41$	[137]
$\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ (диопсид)	975	$20,38 \pm 0,37$ (10)	—	[184, 185]
$\text{MgCaSi}_2\text{O}_6$ (диопсид, стекло)	1170	$23,46 \pm 0,34$ (8)	$33,35 \pm 0,47$	[184, 185]
$\text{MgCaSi}_2\text{O}_6$ (диопсид, природн.)	986	$20,95 \pm 0,25$ (13)	$34,3 \pm 0,4$	[205]
$\text{MgCaSi}_2\text{O}_6$ (диопсид, синт.)	986	$20,82 \pm 0,28$ (8)	—	[205]
$\text{MgCaSi}_2\text{O}_6$ (диопсид)	986	$20,90 \pm 0,26$ (21)	—	[205]
$\text{MgCaSi}_2\text{O}_6$ (диопсид стекло)	986	$0,111 \pm 0,085$ (7)	—	[205]
CaSiO_3 (волластонит синт.)	970	$7,04 \pm 0,22$ (5)	—	[137]
CaSiO_3 (волластонит, прир. одн.)	970	$7,07 \pm 0,20$ (14)	$21,48 \pm 0,36$	[137]
CaSiO_3 (волластонит, фаза высокого давления)	970	$5,43 \pm 0,15$ (5)	$19,84 \pm 0,34$	[137]
$\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ (альбит)	970	$5,23 \pm 0,23$	—	[208]
KAIS_3O_8 (ортоклаз)	970	$10,06 \pm 0,58$	—	[208]
CaSiO_3 (псевдоволластонит)	970	$5,51 \pm 0,06$ (7)	$19,92 \pm 0,31$	[137]
CaSiO_3 (волластонит)	973	$6,96 \pm 0,29$ (8)	$21,48 \pm 0,39$	[184]
CaSiO_3 (волластонит-I)	1170	$9,13 \pm 0,31$ (8)	—	[184]
CaSiO_3 (волластонит-II)	1070	$7,76 \pm 0,73$	—	[184]
CaSiO_3 (псевдоволластонит)	973	$5,70 \pm 0,10$ (12)	—	[184]

ТАБЛИЦА 4 (продолжение)

Соединение	<i>T, K</i>	$(\Delta H_f^0)_{\text{раств}}$	$-\Delta H_f^0$	Ссылка
$\text{CaAl}_2\text{SiO}_8$ (аортит синт.)	970	$15,2 \pm 0,3$ (38)	$23,14 \pm 0,45$	[137]
$\text{CaAl}_2\text{SiO}_8$ (аортит природн.)	970	$16,02 \pm 0,36$ (16)	$23,93 \pm 0,48$	[137]
$\text{CoCaSi}_2\text{O}_6$	986	$17,51 \pm 0,33$ (10)	$26,7 \pm 0,5$	[205]
$\text{NiCaSi}_2\text{O}_6$	986	$21,08 \pm 0,33$ (9)	$27,0 \pm 0,5$	[205]
Mn_2SiO_4	986	$14,20 \pm 0,20$ (4)	$12,2 \pm 0,3$	[205]
MnSiO_3 (родонит)	986	$6,98 \pm 0,26$ (6)	$6,3 \pm 0,3$	[205]
MnSiO_3 (пироксиоптил)	986	$6,92 \pm 0,19$ (6)	—	[205]
MnSiO_3 (родонит)	986	$6,95 \pm 0,22$ (12)	—	[205]
Ni_2SiO_4 (структур. оливин)	986	$19,86 \pm 0,93$ (5)	—	[254]
Ni_2SiO_4 (шпинель)	986	$18,43 \pm 0,57$ (7)	—	[254]
$\alpha\text{-Co}_2\text{SiO}_4$	986	$15,49 \pm 0,17$ (7)	—	[206]
$\beta\text{-Co}_2\text{SiO}_4$	986	$13,34 \pm 0,35$ (4)	—	[206]
$\gamma\text{-Co}_2\text{SiO}_4$	986	$12,80 \pm 0,25$ (3)	—	[206]
CoSiO_3	986	$6,92 \pm 0,23$ (5)	—	[206]
$\alpha\text{-Fe}_2\text{SiO}_4$	986	$3,74 \pm 0,13$ (6)	—	[206]
$\gamma\text{-Fe}_2\text{SiO}_4$	986	$3,04 \pm 0,15$ (4)	—	[206]
FeSiO_3	986	$13,70 \pm 0,07$ (5)	—	[206]
MgAl_2O_4 (шпинель синт.)	970	$14,29 \pm 0,14$ (5)	$5,38 \pm 0,48$	[199]
MgAl_2O_4 (шпинель)	965	$14,51 \pm 0,51$ (19)	$5,93 \pm 0,56$	[180]
$\text{Al}_2\text{SiO}_5^a$ (силлиманит)	968	$14,81 \pm 0,37$ (6)	$5,33 \pm 0,67$	[180]
$\text{Al}_2\text{SiO}_5^a$ (андалузит)	968	$5,47 \pm 0,01$ (7)	—	[166]
$\text{Al}_2\text{SiO}_5^a$ (кианит)	968	$5,95 \pm 0,10$ (4)	—	[166]
$\text{Al}_2\text{SiO}_5^a$ (муллит)	968	6,33	—	[165]
$\text{Al}_2\text{SiO}_5^a$ (муллит)	968	$10,08 \pm 0,40$ (5)	—	[166]
$\text{MgAl}_2\text{O}_4^6$	970	$14,13 \pm 0,22$	$8,72 \pm 0,29$	[222, 182]

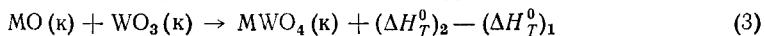
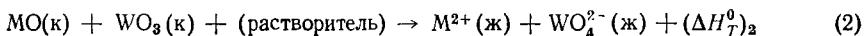
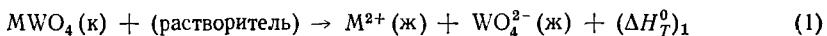
Примечания. ^a растворитель $9\text{PbO} \cdot 3\text{CdO} \cdot 4\text{B}_2\text{O}_3$; ^b растворитель $3\text{Na}_2\text{O} \cdot 4\text{MoO}_3$.

ной стадии ее разрешения. Так, в [219] предпринята попытка измерения энталпии водных растворов при давлении 2 кбар и 1073 К комбинированным методом высокотемпературной микрокалориметрии с использованием ампул высокого давления. Трудности такого рода исследований связаны с решением ряда технических вопросов при конструировании калориметрических устройств.

3. Химические соединения

Второе направление исследований в высокотемпературной микрокалориметрии растворения возникло в связи с необходимостью определения термохимических характеристик тугоплавких веществ [197, 213, 221, 229], которые невозможно изучать другими методами термохимии. С методической точки зрения оба направления — термохимия минералов и термохимия неорганических веществ — представляют единое целое, так как в них используются аналогичные методики (те же температура измерений, состав растворителя, термохимический цикл и др.) и нередко объекты исследований, изучаемые как модели минералов, являются продуктами химической промышленности. Различие этих двух направлений определяется лишь задачами исследований.

Поскольку отдельные задачи термохимии неорганических веществ достаточно разнообразны, результаты исследований систематизированы нами на основе единства методики исследования. Главной задачей разработки методики является выбор растворителя, в котором для определения энталпии образования проводят измерения энталпий растворения искомого соединения и его составных частей в идентичных условиях (состав растворителя, температура опыта, концентрация растворенных веществ). Например, для сложных оксидов (хромиты, силикаты, вольфраматы, молибдаты, галлаты, мanganаты, алюминаты, ферриты и др.) термохимический цикл будет следующим:



По известным значениям энталпий образования оксидов и полученным величинам $(\Delta H_T^0)_1$ и $(\Delta H_T^0)_2$ рассчитывают энталпию образования соединения. При изучении термохимии твердых растворов или изоморфных смесей используется аналогичная методика, а вместо смеси оксидов (реакция (2)) используют смесь соединений, образующих искомый твердый раствор [224].

Оксид пятивалентного ванадия (V_2O_5). Клеппа [225] использовал расплав оксида ванадия (V) как растворитель для измерения энталпий растворения PbO и ванадатов свинца состава $\text{Pb}_2\text{V}_2\text{O}_7$, $\text{Pb}_3(\text{VO}_4)_2$, $\text{Pb}_8\text{V}_2\text{O}_{13}$ при 953 К с целью определения энталпий образования ванадатов из оксидов. В этом же растворителе [147] при 958 ± 5 К измерены энталпии растворения оксидов щелочноземельных и ряда переходных металлов (табл. 3, 5).

Растворитель-расплав состава $2\text{PbO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ был предложен Клеппа [152] для изучения энталпий растворения MgO , $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ и MgAl_2O_4 и получил широкое распространение (табл. 5—9). Энталпии образования силикатов и алюминатов магния при 973 и 1173 К [180], хромитов магния, никеля, меди, цинка и кадмия состава MCr_2O_4 при 1173 ± 2 К [183], определенные из измерений энталпий растворения соединений и исходных оксидов, использованы при изучении термодинамических и кристаллохимических особенностей образования шпинелей-хромитов [226] и кислотно-основных свойств оксидов переходных металлов.

Энергетические характеристики и стабильность структур силикатов и германатов переходных металлов (Co, Ni, Zn) и магния [197], щелочноземельных металлов (Ca, Sr, Ba) и кадмия [221], а также минералов на их основе изучены на основании измерений энталпий растворения силикатов, германатов и соответствующих оксидов при $(965 \div 967) \pm 2$ К. Свинцово-боратный растворитель успешно использовали в ряде работ по изучению термохимии фаз, образующихся в системах $\text{PbO}-\text{SiO}_2$ (PbSiO_3 , Pb_2SiO_4 , Pb_4SiO_6) [223], $\text{CuO}-\text{GeO}_2$ (CuGeO_3) [227], $\text{CoO}-\text{B}_2\text{O}_3$ ($\text{Co}_3\text{B}_2\text{O}_6$, $\text{Co}_2\text{B}_2\text{O}_5$, CoB_4O_7) [228], в термохимии твердых растворов [140, 224, 229].

Термохимия ферритов, боратов, алюминатов и галлатов составов³ LnMO_3 (Ln — лантаноид, иттрий и скандий) при 974, 975, 1075 К [216, 230—233] и алюминатов [234, 235] составов LnAlO_3 и $\text{Ln}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ при 875 К изучены на основании измерений энталпий растворения соединений и соответствующих оксидов лантаноидов, железа, бора, алюминия, галлия. Из энталпий растворения алюминатов и карбонатов натрия и калия при 975 К были определены также энталпии образования NaAlO_2 и KAlO_2 [236].

Расплав $9\text{PbO} \cdot 3\text{CdO} \cdot 4\text{B}_2\text{O}_3$. В работе [237] показано, что алюминаты и силикат берилля (а также BeO , Al_2O_3 , SiO_2) лучше растворяются в расплаве состава $9\text{PbO} \cdot 3\text{CdO} \cdot 4\text{B}_2\text{O}_3$. Поэтому данный растворитель был использован в [197] для уточнения результатов исследования растворения MgO , силикатов и германатов некоторых металлов, а также для термохимического изучения алюминатов, ферритов, галлатов и германатов двух- и трёхвалентных металлов [222].

Расплав $3\text{Na}_2\text{O} \cdot 4\text{MoO}_3$. Известно несколько растворителей-расплавов на основе MoO_3 [139, 155, 156, 238, 239]. Наибольшее распространение имеет расплав состава $3\text{Na}_2\text{O} \cdot 4\text{MoO}_3$, впервые использованный в работе [155]. На основании измерений энталпий растворения простых и сложных оксидов переходных металлов в этом расплаве выполнен цикл исследований по определению энталпий образования титанатов состава M_2TiO_4 [222, 240], мanganатов M_2MnO_4 [222] со структурой шпинели

³ В соединениях LnMO_3 буквой M обозначены Fe, B, Al или Ga.

Энталпии растворения оксидов (ΔH_T^0 ккал/моль) в высокотемпературных растворителях на основе B_2O_3 , MoO_3 и V_2O_5

Оксид	T, K	ΔH_T^0	Ссылки	T, K	ΔH_T^0	Ссылки	T, K	ΔH_T^0	Ссылки
$9PbO \cdot 3CdO \cdot 4B_2O_3$				$2PbO \cdot B_2O_3$				$3Na_2O \cdot 4MoO_3$	
BeO	98	$3,45 \pm 0,2$	[237]	—	—	—	958	$1,0 \pm 0,3^a$	[147]
SrO	—	—	—	967	$-25,41 \pm 0,02$	[221]	958	$-47,9 \pm 0,9^a$	[147]
BaO	—	—	—	967	$-34,00 \pm 0,02$	[221]	958	$-61,7 \pm 0,6^a$	[147]
ZnO	970	$4,26 \pm 0,12$	[222]	970	$4,28 \pm 0,20$	[197]	970	$-3,2 \pm 0,6$	[222]
ZnO	—	—	—	1173	$4,86 \pm 0,05$	[183]	—	—	—
CdO	970	$2,71 \pm 0,03$	[222]	1173	$2,98 \pm 0,06$	[183]	970	$-9,59 \pm 0,07$	[222]
CdO	958	$-15,9 \pm 0,6^a$	[147]	967	$2,53 \pm 0,05$	[221]	—	—	—
CdO	970	$5,72 \pm 0,15$	[222]	970	$5,95 \pm 0,15$	[197]	970	$-4,90 \pm 0,09$	[222]
CoO	—	—	—	986	$5,38 \pm 0,26$	[210]	958	$-6,4 \pm 0,4^a$	[147]
CoO	—	—	—	973	$5,66 \pm 0,19$	[228]	—	—	—
NiO	970	$9,96 \pm 0,18$	[222]	970	$8,66 \pm 0,18$	[197]	970	$-0,77 \pm 0,07$	[222]
NiO	—	—	—	986	$8,56 \pm 0,35$	[205]	958	$-10,6 \pm 0,7^a$	[147]
NiO	—	—	—	1173	$10,94 \pm 0,42$	[183]	—	—	—
CuO	970	$9,14 \pm 0,09$	[222]	986	$8,52 \pm 0,27$	[227]	970	$2,65 \pm 0,05$	[222]
CuO	—	—	—	1173	$12,41 \pm 0,10$	[183]	958	$4,3 \pm 0,7^a$	[147]
Fe_2O_3	970	$16,72 \pm 0,11$	[222]	973	$18,04 \pm 0,45$	[225]	970	$-0,49 \pm 0,05$	[222]
Fe_2O_3	—	—	—	974	$16,68 \pm 0,12$	[216]	974	$-0,41 \pm 0,02$	[216]
Ga_2O_3	970	$8,07 \pm 0,15$	[222]	974	$7,50 \pm 0,09$	[216]	974	$5,86 \pm 0,09$	[216]
In_2O_3	—	—	—	—	—	—	974	$-17,83 \pm 0,14$	[216]
Cr_2O_3	—	—	—	1173	$5,35 \pm 0,08$	[183]	—	—	—
TiO_2	—	—	—	971	$3,53 \pm 0,10^u$	[219]	943	$2,38 \pm 0,09^{jk}$	[222, 180]
Fe_2O_3	970	$16,7 \pm 0,11$	[222]	973	$18,04 \pm 0,45$	[225]	970	$-0,49 \pm 0,05$	[222]
Ga_2O_3	970	$8,07 \pm 0,15$	[222]	—	—	—	—	—	—
Cr_2O_3	—	—	—	1173	$5,35 \pm 0,08$	[183]	—	—	—
PbO	1073	$3,5 \pm 0,2$	[152]	967	$4,15 \pm 0,06$	[223]	953	$-18,42 \pm 0,33^a$	[147]
GeO_2	970	$-6,22 \pm 0,11$	[222]	970	$-4,70 \pm 0,16$	[197]	—	—	—
GeO_2	966	$0,5 \pm 0,2^r$	—	967	$0,50 \pm 0,07$	[221]	—	—	—
GeO_3	966	$-8,4 \pm 0,56$	—	986	$-4,96 \pm 0,17$	[227]	—	—	—
B_2O_3	—	—	—	973	$9,97 \pm 0,42$	[228]	974	$7,91 \pm 0,02$	[216]
CuO_2	—	—	—	1173	$18,80 \pm 0,18$	[183]	—	—	—
Mn_2O_2	—	—	—	—	—	—	970	$16,56 \pm 0,15$	[222]
WO_3	1116	$(3,81 \pm 3,53)^b$	[160]	973	$-14,07 \pm 0,14$	[224]	970	$7,24 \pm 0,18$	[154]
MoO_3	—	—	—	—	—	—	973	$2,47 \pm 0,07$	[244]

Примечания: ^a растворитель V_2O_5 ; ^b структура кварца; ^r растворитель $2,5Na_2O \cdot 1,5P_2O_5$, мольная доля $N_{Na_2O} = 0,5 \pm 0,61$; ^u растворитель $2PbO \cdot B_2O_3$, тетрагональная структура; ^{jk} растворитель $2PbO \cdot B_2O_3$, гексагональная структура; ^e растворитель $2PbO \cdot B_2O_3$, стеклообр.; ^ж рутил, ^з растворитель $0,5 LiBO_2 + 0,5 NaBO_2$; ^h растворитель $3Na_2O \cdot 4MoO_3$.

ТАБЛИЦА 6

Энтальпии растворения оксидов (ΔH_T^0 , ккал/моль) в высокотемпературных растворителях на основе B_2O_3 и MoO_3

Оксид	ΔH_{975}^0	ΔH_{973}^0 [242, 244]	ΔH_{974}^0 [216]	ΔH_{1075}^0 [216]
	$2PbO \cdot B_2O_3$	$3Na_2O \cdot 4MoO_3$	$3Na_2O \cdot 4MoO_3$	$3Na_2O \cdot 4MoO_3$
La_2O_3	$-4,82 \pm 0,01^a$	$-75,4 \pm 1,8$	$-84,5 \pm 0,6$	$-62,1 \pm 0,4$
Nd_2O_3	$-3,30 \pm 0,13^a$	$-81,1 \pm 1,0$	—	$-60,3 \pm 0,3$
Sm_2O_3	$-3,5 \pm 0,01^a$	$-75,3 \pm 1,2$	$-73,6 \pm 0,2$	$-59,9 \pm 0,4$
Eu_2O_3	$33,37 \pm 0,44^b$	$-50,5 \pm 0,7$	—	—
Gd_2O_3	$-3,68 \pm 0,03^a$	$-70,2 \pm 1,0$	$-49,3 \pm 0,4$	$-49,5 \pm 0,7$
Dy_2O_3	$-9,92 \pm 0,326$	$-48,6 \pm 0,5$	—	—
Ho_2O_3	$-14,09 \pm 0,296$	$-44,4 \pm 1,0$	—	—
Er_2O_3	—	$-44,9 \pm 0,5$	$-46,1 \pm 0,2$	—
Tu_2O_3	$-17,84 \pm 0,036$	—	$-43,1 \pm 0,3$	—
Yb_2O_3	—	$-41,1 \pm 0,5$	$-42,5 \pm 0,4$	$-38,7 \pm 0,3$
Lu_2O_3	$-10,87 \pm 0,096$	$-37,2 \pm 0,8$	—	—
Y_2O_3	$4,95 \pm 0,44^b$	$-53,0 \pm 0,6$	—	$43,8 \pm 0,1$
Sc_2O_3	—	$-32,2 \pm 0,8$	—	$31,4 \pm 0,1$
Pr_6O_{11}	—	$-129,2 \pm 1,0$	—	—
Ce_2O_3	—	—	$-32,5 \pm 0,4$	—

Примечания. ^a смесь $0,5Ln_2O_3 + 0,5Al_2O_3$; ^b смесь $1,5Ln_2O_3 + 2,5Al_2O_3$, [234]; ^c смесь $0,5Ln_2O_3 + 0,5Fe_2O_3$, [231, 232].

ТАБЛИЦА 7

Энтальпии растворения соединений в высокотемпературных растворителях на основе B_2O_3 и MoO_3 (ΔH_T^0 , ккал/моль)

Соединение	ΔH_{970}^0	Ссылки	Соединение	T, K	ΔH_T^0	Ссылки
$3Na_2O \cdot 4MoO_3$						$2PbO \cdot B_2O_3$
$MgMnO_4$	$10,42 \pm 0,15$	[222]	$MgCr_2O_4$	1173	$18,48 \pm 0,1$	[183]
$CoMn_2O_4$	$15,44 \pm 0,12$	[222]	$NiCr_2O_4$	1173	$17,56 \pm 0,13$	[183]
$NiMn_2O_4$	$15,31 \pm 0,08$	[222]	$CuCr_2O_4$	1173	$15,26 \pm 0,22$	[183]
$CuMn_2O_4$	$16,17 \pm 0,18$	[222]	$ZnCr_2O_4$	1173	$25,25 \pm 0,12$	[183]
$ZnMn_2O_4$	$19,92 \pm 0,17$	[222]	$CdCr_2O_4$	1173	$18,42 \pm 0,14$	[183]
$CdMn_2O_4$	$14,46 \pm 0,05$	[222]	Ca_2SiO_4	967	$4,40 \pm 0,29$	[221]
Mg_2TiO_4	$-9,32 \pm 0,11$	[222]	Sr_2SiO_4	967	$-1,96 \pm 0,19$	[221]
Co_2TiO_4	$-1,38 \pm 0,11$	[222]	Ba_2SiO_4	967	$0,33 \pm 0,05$	[221]
Zn_2TiO_4	$-3,19 \pm 0,10$	[222]	Cd_2SiO_4	967	$12,95 \pm 0,12$	[221]
$ZnNi_2TiO_4$	$2,00 \pm 0,17$	[222]	$Be_2SiO_4^b$	970	$7,95 \pm 0,15$	[237]
$ZnCo_2TiO_4$	$0,0 \pm 0,2$	[222]	Mg_2SiO_4	965	$10,2 \pm 0,2$	[197]
$MgWO_4$	$16,07 \pm 0,25$	[154]	Pb_2SiO_4	967	$11,45 \pm 0,04$	[223]
$CoWO_4$	$16,74 \pm 0,11$	[154]	Pb_2SiO_6	967	$18,57 \pm 0,25$	[223]
$NiWO_4$	$17,04 \pm 0,22$	[154]	$PbSiO_6$	967	$7,55 \pm 0,09$	[223]
$CuWO_4$	$16,52 \pm 0,20$	[154]	Ca_2GeO_4	967	$2,97 \pm 0,24$	[221]
$ZnWO_4$	$14,11 \pm 0,17$	[154]	Sr_2GeO_4	967	$-11,59 \pm 0,31$	[221]
$CoWO_4$	$16,58 \pm 0,05$	[154]	Ba_2GeO_4	967	$-5,95 \pm 0,12$	[221]
$Fe_2TiO_5^a$	$-0,10 \pm 0,10$	[240]	Cd_2GeO_4	967	$14,60 \pm 0,17$	[221]
$\alpha\text{-}Cd_2TiO_3^a$	$-0,6 \pm 0,1$	[257]	$CuGeO_3$	986	$8,82 \pm 0,22$	[227]
$\beta\text{-}Cd_2TiO_3^a$	$-4,17 \pm 0,15$	[257]	$Co_3B_2O_6$	973	$26,48 \pm 0,19$	[228]
$Mg_3B_2O_6^b$	$16,56 \pm 0,21$	[248]	$Co_2B_2O_5$	973	$16,82 \pm 0,11$	[228]
$Mg_2B_2O_5^b$	$23,85 \pm 0,33$	[248]	$Co_4B_4O_7$	973	$-9,32 \pm 0,26$	[228]
$MgB_4O_7^b$	$31,9 \pm 1,0$	[248]	$CoGeO_4$	965	$21,5 \pm 0,3$	[197]
—	—	—	$NaAlO_2$	975	$4,70 \pm 0,11$	[236]
—	—	—	$KAlO_2$	975	$-0,07 \pm 0,12$	[236]
—	—	—	Na_2CO_3	975	$34,84 \pm 0,25$	[236]
—	—	—	K_2CO_3	975	$29,36 \pm 0,25$	[236]

Примечания. ^a $T=955$ К; ^b $T=973$ К; ^c растворитель $9PbO \cdot 3CdO \cdot 4B_2O_3$.

ТАБЛИЦА 8

Энтальпии растворения соединений в высокотемпературных растворителях на основе $\mathbf{B}_2\mathbf{O}_3$ и $\mathbf{V}_2\mathbf{O}_5$ (ΔH_T^0 , ккал/моль)

Соединение	ΔH_{970}^0	Ссылки	Соединение	T , К	ΔH_T^0	Ссылки
$9\mathbf{PbO} \cdot 3\mathbf{CdO} \cdot 4\mathbf{B}_2\mathbf{O}_3$						
$\mathbf{BeAl}_2\mathbf{O}_4$	$15,05 \pm 0,15$		$\mathbf{Pb}_2\mathbf{V}_2\mathbf{O}_7$	953	$9,91 \pm 0,33$	[148]
$\mathbf{BeAl}_6\mathbf{O}_{10}$	$23,35 \pm 0,23$	[237]	$\mathbf{Pb}_3\mathbf{V}_2\mathbf{O}_8$	953	$-1,75 \pm 0,63$	[148]
$\mathbf{ZnAl}_2\mathbf{O}_4$	$22,42 \pm 0,26$	[237]	$\mathbf{Pb}_8\mathbf{V}_2\mathbf{O}_{13}$	953	$-92,9 \pm 4,4$	[148]
$\mathbf{CdAl}_2\mathbf{O}_4$	$5,82 \pm 0,17$	[222]	$\mathbf{CaMgB}_2\mathbf{O}_5^a$	973	$18,42 \pm 0,44$	[401]
$\mathbf{CuAl}_2\mathbf{O}_4$	$11,57 \pm 0,14$	[222]	\mathbf{CaWO}_4^B	973	$12,54 \pm 0,16$	[400]
$\mathbf{CoAl}_2\mathbf{O}_4$	$22,22 \pm 0,14$	[222]	\mathbf{MnWO}_4^B	940	$39,55 \pm 47,92$	[250]
$\mathbf{NiAl}_2\mathbf{O}_4$	$18,30 \pm 0,15$	[222]	\mathbf{FeWO}_4^B	940	$31,24 \pm 42,28$	[250]
$\mathbf{ZnFeAlO}_4$	$22,8 \pm 0,2$	[222]	$\mathbf{Fe}_{0,5}\mathbf{Mn}_{0,5}\mathbf{WO}_4^B$	940	$40,5 \pm 45,1$	[250]
$\mathbf{MgGa}_2\mathbf{O}_4$	$15,49 \pm 0,17$	[222]	\mathbf{MgGeO}_4^B	970	$11,31 \pm 0,30$	[197]
$\mathbf{ZnGa}_2\mathbf{O}_4$	$20,78 \pm 0,13$	[222]	\mathbf{MgGeO}_3^B	970	$5,31 \pm 0,19$	[197]
$\mathbf{CdGa}_2\mathbf{O}_4$	$12,60 \pm 0,12$	[222]	\mathbf{CoGeO}_4^B	965	$21,5 \pm 0,3$	[197]
$\mathbf{CuGa}_2\mathbf{O}_4$	$13,25 \pm 0,22$	[222]	\mathbf{CoGeO}_3^B	965	$8,65 \pm 0,24$	[197]
$\mathbf{CoGa}_2\mathbf{O}_4$	$21,32 \pm 0,15$	[222]	$\mathbf{Zn}_2\mathbf{GeO}_4$	965	$14,65 \pm 0,30$	[197]
$\mathbf{NiGa}_2\mathbf{O}_4$	$18,95 \pm 0,15$	[222]	$\mathbf{Co}_2\mathbf{SiO}_4$	965	$16,02 \pm 0,3$	[197]
$\mathbf{MgFe}_2\mathbf{O}_4$	$19,46 \pm 0,14$	[222]	$\mathbf{Zn}_2\mathbf{SiO}_4$	965	$15,37 \pm 0,40$	[197]
$\mathbf{CoFe}_2\mathbf{O}_4$	$28,33 \pm 0,09$	[222]	$\mathbf{Ni}_2\mathbf{SiO}_4$	965	$19,64 \pm 0,38$	[197]
$\mathbf{NiFe}_2\mathbf{O}_4$	$27,90 \pm 0,09$	[222]	—	—	—	—
$\mathbf{CuFe}_2\mathbf{O}_4$	$20,81 \pm 0,14$	[222]	—	—	—	—
$\mathbf{ZnFe}_2\mathbf{O}_4$	$23,63 \pm 0,16$	[222]	—	—	—	—
$\mathbf{CdFe}_2\mathbf{O}_4$	$17,66 \pm 0,17$	[222]	—	—	—	—
$\mathbf{Co}_2\mathbf{GeO}_4$	$19,28 \pm 0,33$	[222]	—	—	—	—
$\mathbf{Ni}_2\mathbf{GeO}_4$	$23,22 \pm 0,33$	[222]	—	—	—	—

Примечания. ^a растворитель $2\mathbf{PbO} \cdot \mathbf{B}_2\mathbf{O}_3$; ^b растворитель $9\mathbf{PbO} \cdot 3\mathbf{CdO} \cdot 4\mathbf{B}_2\mathbf{O}_3$; ^c растворитель $0,51\mathbf{LiBO}_2 + 0,5\mathbf{NaBO}_2$, мольная доля вольфрамата $0,00345 \pm 0,0258$ и $0,0012 \pm 0,0252$ соответственно.

ТАБЛИЦА 9

Энтальпии растворения соединений лантаноидов в расплавах на основе $\mathbf{B}_2\mathbf{O}_3$ или \mathbf{MoO}_3 [216, 230, 234, 244, 245, 246, 243] (ΔH_T^0 , ккал/моль)

Ln	\mathbf{LnAlO}_3^6 , (975 K)	$\mathbf{Ln}_2(\mathbf{MoO}_4)_3^a$, (973 K)	$\mathbf{NaLn}(\mathbf{MoO}_4)_2^a$, (973 K)	\mathbf{LnBO}_3^a (974 K)	\mathbf{LnGaO}_4 или (\mathbf{LnFeO}_3) (974 K)
La	$9,50 \pm 0,20$	$-0,26 \pm 0,14$	$21,6 \pm 0,4$	$7,34 \pm 0,05$	$-20,6 \pm 0,2^a$
La	$-15,40 \pm 0,07^B$	—	—	—	$(-19,10 \pm 0,17^B)$
Pr	—	$8,81 \pm 0,34$	$18,3 \pm 0,7$	—	—
Nd	$8,03 \pm 0,72$	$9,71 \pm 0,47$	$17,4 \pm 0,5$	$9,34 \pm 0,12^B$	$1,05 \pm 0,076$
Nd	$-14,22 \pm 0,12^B$	—	—	—	$(4,78 \pm 0,076)$
Sm	$7,29 \pm 0,15$	$12,81 \pm 0,18$	$17,3 \pm 0,7$	$5,2 \pm 0,2^B, \Delta$	$(-16,47 \pm 0,05)^B$
Sm	$-10,68 \pm 0,05^B$	—	—	$9,01 \pm 0,07^B, \Delta$	—
Eu	—	$3,20 \pm 0,10$	$19,3 \pm 0,5$	$10,40 \pm 0,05^B$	$(29,77 \pm 0,116)$
Gd	$5,31 \pm 0,12$	$16,20 \pm 0,88$	$16,9 \pm 0,4$	$7,4 \pm 0,2$	—
Gd ^A	—	$20,70 \pm 1,36$	—	—	—
Tb	—	—	—	$7,07 \pm 0,026$	—
Dy	$32,22 \pm 0,35^r$	$3,05 \pm 0,15$	$17,0 \pm 0,8$	$10,35 \pm 0,076$	—
Ho	$34,58 \pm 0,22^r$	$2,86 \pm 0,25$	$20,0 \pm 0,5$	$10,49 \pm 0,126$	—
Er	—	$24,4 \pm 1,1$	$20,2 \pm 0,6$	$4,04 \pm 0,05$	—
Yb	—	$15,71 \pm 0,82$	$18,8 \pm 0,5$	$6,43 \pm 0,07^B$	—
Lu	$32,71 \pm 0,14^r$	$14,7 \pm 0,5$	$20,4 \pm 0,4$	$4,64 \pm 0,076$	—
Y	$7,62 \pm 0,09$	$19,79 \pm 0,64$	$19,0 \pm 0,5$	$11,21 \pm 0,076$	$(-16,30 \pm 0,14^B)$
Tu	$41,07 \pm 0,43$	—	—	$4,67 \pm 0,20$	—
Sc	$-15,4 \pm 0,07^B$	$7,23 \pm 0,17$	$2,2 \pm 0,3$	$4,06 \pm 0,10^B$	$(-14,84 \pm 0,12)^B$
Ce	$1,23 \pm 0,02^a$	—	—	$15,4 \pm 0,2$	$2,99 \pm 0,02^a$

Примечания. ^a растворитель $3\mathbf{Na}_2\mathbf{O} \cdot 4\mathbf{MoO}_3$; ^b растворитель $2\mathbf{PbO} \cdot \mathbf{B}_2\mathbf{O}_3$, $T=974$ или 975 К; ^c растворитель $3\mathbf{Na}_2\mathbf{O} \cdot 4\mathbf{MoO}_3$, $T=1075$ К; ^r алюминат состава $\mathbf{Ln}_3\mathbf{Al}_5\mathbf{O}_{12}$; ^d модификации \mathbf{LnBO}_3 или $\mathbf{Gd}_2(\mathbf{MoO}_4)_3$.

и изоструктурных вольфраматов MWO_4 [154, 241]; термодинамические данные сопоставлены с механизмом шпинелеобразования титанатов и мanganатов, а термодинамические характеристики вольфраматов — с данными для сульфатов, карбонатов и силикатов тех же металлов.

Систематическое исследование термохимии молибдатов лантаноидов проведено в [242—247]. Из измерений энталпий растворения оксидов состава Ln_2O_3 , Pr_6O_{11} , MoO_3 и молибдатов состава $Ln_2(MoO_4)_3$, $NaLn(MoO_4)_2$, Na_2MoO_4 при $973 \pm 0,5$ К и $Na_5La(MoO_4)_4$ при 897 К были впервые определены энталпии образования простых и двойных молибдатов лантаноидов. На основании данных о составе соединений, образующихся в системе MgO — B_2O_3 , и измерений при 973 ± 2 К энталпий растворения боратов $Mg_3B_2O_6$, $Mg_2B_2O_5$, MgB_4O_7 и оксидов MgO , B_2O_3 определены энталпии образования боратов магния [248].

Расплав $NaPO_3$ — $Na_4P_2O_7$. Относительно новый растворитель-расплав состава $2,5Na_2O \cdot 1,5P_2O_5$, предложенный в [160], применен для измерений энталпий растворения WO_3 в присутствии Na_2O (1116 К). Сведения о других исследованиях с этим растворителем в литературе отсутствуют.

Расплав $LiBO_2$ — $NaBO_2$. Энталпии образования твердых растворов, образованных вольфраматами марганца и железа, определены в работах [249, 250] из измерений энталпии растворения твердых растворов и оксидов вольфрама (VI), железа (II) и марганца (II) в растворителе состава $0,5 LiBO_2 + 0,5 NaBO_2$ при 940 К⁴.

Расплав KCl — $LiCl$. Эвтектический расплав хлоридов лития и калия использован в [251] для измерений энталпий растворения двойных хлоридов цезия и переходных металлов (и кальция) при 728 К с целью определения энталпий образования (табл. 9) и изучения стабильности ионов в расплавах. Энталпия взаимодействия оксида свинца (PbO) с жидким кадмием, находящимся в рабочей ячейке при 800 К, измеренная методом смешения, составила $-39,58 \pm 0,89$ ккал/моль PbO [252]. Следует отметить также работу [253], в которой в качестве растворителя использовали концентрированную серную кислоту. Авторы измерили энталпии растворения селенохромитов меди и кадмия и смесей $Cu(Cd) + Cr + Se$ при 475 К и рассчитали энталпии образования селенохромитов, имеющих структуру шпинели. Совместно с величинами для других сульфидов и селенидов переходных металлов [253] исследована энергетика образования в рядах оксид—сульфид—селенид и рассмотрены особенности образования халькогенидных шпинелей. Результаты измерений энталпий растворения оксидов приведены в табл. 5, 6, а энталпии химических соединений — в табл. 7—10.

На примере силикатов кальция, магния и свинца проведено сравнение результатов определения энталпий образования силикатов из оксидов методами классической калориметрии растворения в водных растворах кислот (лавандовая кислота) и высокотемпературной микрокалориметрии растворения в растворителях-расплавах (табл. 11).

4. Фазовые превращения

Методика высокотемпературной микрокалориметрии растворения пригодна для изучения энталпий фазовых превращений путем последовательного растворения двух фаз одного химического соединения (минерала) в одинаковых условиях (температура, состав растворителя, концентрация растворенного вещества). Величина энталпии фазового превращения, как правило, невелика (часто $< 0,5$ ккал/моль), однако ее определяют по разности больших величин энталпий растворения двух фаз и поэтому погрешность оказывается значительной [86, 196, 254]; она составляет $\sim 0,2$ ккал/моль. Существенно лучшие результаты можно получить путем прямого определения энталпии перехода при одновременном растворении двух фаз в двух ячейках дифференциального ВТМК

⁴ В этом же расплаве измерены энталпии растворения $Fe_{1-x}O$ (где $x = 0,0485 \div 0,1166$) при 1179 К [405].

ТАБЛИЦА 10

**Энталпии растворения хлоридов в высокотемпературном
растворителе (ΔH_T° , ккал/моль)**

M	MCl_2	$CsMCl_3$	Cs_2MCl_4	Cs_3MCl_6
Mn	$2,75 \pm 0,04$	$14,08 \pm 0,04$	$12,24 \pm 0,08$	$14,31 \pm 0,10$
Fe	$3,63 \pm 0,04$	$14,88 \pm 0,06$	$14,41 \pm 0,11$	$15,90 \pm 0,13$
Co	$2,44 \pm 0,20$	$13,47 \pm 0,13$	$16,51 \pm 0,14$	$17,77 \pm 0,15$
Ni	$9,48 \pm 0,01$	$20,32 \pm 0,18$	—	$15,01 \pm 0,22$
Cu	$1,23 \pm 0,30$	$11,25 \pm 0,30$	$11,55 \pm 0,25$	$14,05 \pm 0,32$
Zn	$-3,75 \pm 0,30$	—	$15,90 \pm 0,21$	$16,60 \pm 0,10$
Zn	$-6,20 \pm 0,30^b$	—	—	—
Ca	$1,04 \pm 0,13$	$12,52 \pm 0,03$	—	—
Cs ^a	$1,46 \pm 0,02$	—	—	—

Примечания. ^a CsCl; ^b ZnCl₂ (ж)

ТАБЛИЦА 11

**Сравнение энталпий образования силикатов из оксидов (ккал/моль),
определенными методами высокотемпературной микрокалориметрии растворения
в расплаве $2PbO \cdot B_2O_3$ (I) и калориметрии растворения в водной HF (II) при 298 K**

Соединение	Метод I	Метод II
$CaSiO_3$	$-21,01 \pm 0,25$ [137]	$-24,25 \pm 0,11$ [125]
$MgSiO_3$	$-7,61 \pm 0,27$ [17]	$-8,69 \pm 0,15$ [125]
Mg_2SiO_4	$-13,90 \pm 0,33$ [17]	$-15,12 \pm 0,21$ [125]
Mg_2SiO_4	—	$-13,86 \pm 0,30$ [125]
$CaMgSi_2O_6$	$-34,99 \pm 0,41$ [137]	—
$CaMgSi_2O_6$	$-33,35 \pm 0,47$ [184, 185]	$-35,25 \pm 0,22$ [135]
$PbSiO_3$	$-4,3 \pm 0,3$ [223]	$-4,2 \pm 0,5$ [134]

[229, 255]. Указанными способами были исследованы энталпии полиморфных превращений, фазовых переходов, плавления, энталпии образования твердых растворов, энталпии процессов разупорядочения твердых фаз при растворении соответствующих образцов в расплавах составов $3Na_2O \cdot 4MoO_3$ [256, 257, 229], $2PbO \cdot B_2O_3$ [181, 196, 205, 254, 258—265], $9PbO \cdot 3CdO \cdot 4B_2O_3$ [86, 104, 164, 266], $LiBO_2 - NaBO_2$ [220] (табл. 12).

**IV. ТЕРМОХИМИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ
ГАЗ — ТВЕРДОЕ ВЕЩЕСТВО**

Методом высокотемпературной микрокалориметрии возможно измерение энталпий гетерогенных химических реакций типа твердое вещество + газ. Детальное исследование методики измерения энталпий окисления выполнено при изучении окисления ниобия [267]. Автор исследовал влияние давления кислорода и температуры опыта на вид кривой тепловыделения; рассмотрел тепловые эффекты последовательных стадий окисления: диссоциации и адсорбции кислорода, диффузии, образования соединений на поверхности. Результаты этого исследования послужили обоснованием методики микрокалориметрического изучения гетерогенных реакций взаимодействия твердых веществ с газами с образованием новых твердых соединений.

Калибровку калориметра для исследования систем $M + O_2$ проводят по известной энталпии окисления с образованием оксида определенного состава, либо по энталпии другой химической реакции [268]. Поскольку константа калибровки от опыта к опыту может меняться (например, $K_1 = 100$, $K_2 = 120$, $K_3 = 130$), а в процессе одного и того же опыта остается постоянной, ВТМК калибруют непосредственно перед опытом или сразу после него [93]. Авторы [93] рекомендуют использовать для калибровки энталпию окисления тория до ThO_2 . При исследовании си-

ТАБЛИЦА 12

Энталпии фазовых переходов, определенные методом растворения фаз в расплаве (ΔH_T^0 , ккал/моль)

Соединение	Переход	T, К	ΔH_T^0	Ссылки
Al_2O_3	$\alpha \rightarrow \gamma$	978	-5,3	104
Al_2O_3	$\chi \rightarrow \alpha$	978	3,6	164
Al_2O_3	$\delta \rightarrow \alpha$	978	-2	164
SiO_2	кварц \rightarrow коэсит	970	$0,7 \pm 0,1$	86
SiO_2	кварц \rightarrow стишиовит	970	$1,4 \pm 0,1$	86
SiO_2	кварц \rightarrow кристобалит	970	$0,45 \pm 0,15$	86
SiO_2	кристобалит \rightarrow жидк.	966	$2,5 \pm 0,2$	86
Ni_3SiO_4	оливин \rightarrow шпинель	986	$1,4 \pm 0,7$	254
CaSiO_3	$\beta \rightarrow \alpha$	971	$1,26 \pm 0,31$	196
MnSiO_3	родонит \rightarrow пироксионит		$0,1 \pm 0,3$	205
$\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$	диопсид \rightarrow стекло	986	$21,0 \pm 0,3$	205
Al_2SiO_5	андалузит \rightarrow силлиманит	973	$0,67 \pm 0,23$	168
$\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$	кордиерит-K \rightarrow кордиерит стекло	963	54 ± 2	181
TiO_2	брекит \rightarrow рутил	971	$-0,17 \pm 0,09$	256
TiO_2	анатаз \rightarrow рутил	971	$-0,78 \pm 0,20$	256
TiO_2	анатаз \rightarrow рутил	968	$-1,57 \pm 0,15$	225
CdTiO_3	$\alpha \rightarrow \beta$	965	$3,58 \pm 0,18$	257
GeO_2^*	тетрагон \rightarrow гексагон	965	$5,18 \pm 0,25$	408
GeO_2^*	гексагон \rightarrow стеклообр.	965	$3,7 \pm 0,6$	408

* Фазовые переходы: тетрагональная структура \rightarrow гексагональная структура, гексагональная структура \rightarrow стеклообразная фаза.

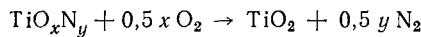
стем $M + H_2$ калибровку проводят либо электрическим методом, либо методом смешения, так как парциальные энталпии растворения водорода составляют ~ 10 ккал и в этом случае нельзя пренебречь величиной $0,5RT \approx 0,7$ ккал/моль; однако, последнее допустимо для энталпий растворения (окисления) кислорода, составляющих ~ 80 ккал [268] ($0,5RT \approx 1,3$ ккал/моль).

Методика изучения взаимодействия газ + твердое вещество была использована для измерения энталпий окисления металлов кислородом [95]. Клеппа с соавт. [269—272] измерили энталпии окисления вольфрама, ванадия, ниobia, tantalа и низших оксидов вольфрама, ванадия и титана до образования соответственно WO_3 , V_2O_5 , NbO_x , TiO_2 при температурах ~ 1100 К, а авторы работы [273] измерили растворение O_2 в нестехиометрической фазе TiO_3 при 1323 К. Аналогичную методику использовали [274, 275] для измерения энталпий окисления низших оксидов празеодима и тербия при 713 К и низших оксидов церия ($\text{CeO}_{1,5} \dots \text{CeO}_{1,95}$) при 1353 К [94], плутония ($\text{PuO}_{1,5} \dots \text{PuO}_{1,71}$) и урана [277, 276, 97] с образованием соответственно CeO_2 , $\text{PuO}_{1,61}$, PuO_2 и U_3O_8 . Энталпии окисления оксидов церия [94] сопоставлены с результатами исследования равновесия $\text{CeO}_{1,5} + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{CeO}_2$; различие в энталпиях окисления для состава $\text{CeO}_{1,86}$ менее 3 ккал. Погрешность измерений энталпий окисления оксидов плутония [278] составила 2%. Исследование энталпий окисления нестехиометрических оксидов железа (FeO_{1+x} , где $x = 1,05 \dots 1,109$) проведено при 1073 К и для $x = 1,040 \dots 1,140$ при 1348 К [96, 98, 279]. Авторы измерили парциальные энталпии растворения кислорода; найдено, что для составов FeO_{1+x} ($x = 0,040 \dots 0,140$) энталпии смешения равны 120,2—133,6 ккал/моль, а приведенные значения $\Delta H_{f,x}^0$ линейно возрастают с увеличением Δx .

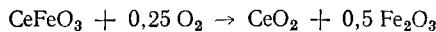
Энталпию хемосорбции кислорода на порошке цинка определили в [280] при 303,7 и 451,1 К. Величины, полученные по данным 15 опытов при 303,7 К (165—170 ккал/моль O_2) и при 451,1 К (166,0—176 ккал/моль O_2), близки к стандартной энталпии образования ZnO ($\Delta H_{f,298}^0 = -167,6$ ккал/моль O_2). Полученные результаты подтверждают как принципиальную возможность применения высокотемпературной микро-

калориметрии в исследовании реакций газ—твердое вещество, так и пригодность метода для изучения сорбционных процессов и реакций образования нестехиометрических соединений.

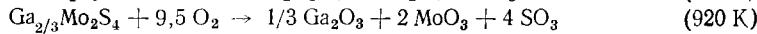
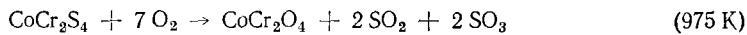
Достаточная надежность измерений энталпий окисления «сравнительно простых объектов» (металлы и оксиды) позволила ряду авторов использовать такую же методику для изучения окисления более сложных кислородных соединений. Так, энталпия окисления оксинитрида титана при 1500 К по схеме:



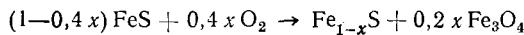
определенна в [281]. Авторы этой работы, учитывая достаточную сложность методики, оценили погрешность эксперимента в 5%, что превышает погрешность других микрокалориметрических методик, например, методики измерения энталпий растворения. Энталпия окисления ортоферрита церия кислородом воздуха по реакции:



измерена при 975 К [282] методом сброса образцов, термостатированных при 298 К, в ячейку калориметра. Аналогичная методика была использована в [258, 283] для определения энталпий окисления двойных сульфидов кобальта, железа, молибдена, галлия и меди. Энталпии реакций типа:



приведены в табл. 13. Изучение нестехиометрических сульфидов железа путем окисления Fe выполнено в [284]. В ячейке калориметра при 555 К происходила реакция



энталпия которой равна: $\Delta H_{555}^0 = -(23,1 \pm 1,4)x$, а энталпия образования сульфидов соответственно составляет:

$$\Delta H_{f555}^0 (\text{Fe}_{1-x}\text{S}) = \Delta H_{f555}^0 (\text{FeS}) + (10,0 \pm 1,8)x, \quad x = 0 \div 0,125$$

Перечень результатов изучения взаимодействия твердое вещество+кислород свидетельствует о широких возможностях рассмотренной методики и ее перспективности в термохимических исследованиях гетерогенных химических реакций типа твердое вещество+газ. Это находит свое подтверждение в ряде исследований по высокотемпературной термохимии систем M+H₂, которые аналогичны с калориметрической точки зрения термохимии окисления металлов. В ряде работ изучено растворение водорода и дейтерия в металлах, сплавах или твердых растворах систем M—H₂ или M—D₂. Авторы работы [285, 286] измерили парциальные энталпии растворения водорода в лантане, иттрии и их гидридных фазах при 917 и 919 К, в ванадии, ниобии и tantalе и их твердых растворах с водородом при 264, 300 и 437 К (V), 356 и 440 К (Nb), 700 и 703 К (Ta), в тории при 700 К [287—289]. В работах [290—297] измерены термодинамические свойства растворов H₂ и D₂ в палладии при 770—970 К, в марганце при 550—700 К, в сплавах Pd—Au (10,25 и 40% Au), Pd—Cu (10,25 и 40% Cu) при 555 и 700 К, Pd—Ag и Pd₃Mn при 555—909 К.

Температурная зависимость энталпии растворения водорода в разбавленных растворах PdH_x измерена при 555—712 К [238], а в Pd— при 518—625 К и давлениях до 34 атм. Взаимодействие H₂ и D₂ с α-Zr изучали в работах [299, 300] и определили энталпии растворения. Растворение водорода в сплавах LaNi₅—CaNi₅ при 298 К изучено в [287].

В большинстве работ показано, что энталпии растворения практически не зависят от температуры, при которой проводят измерения. Примечательно, что микрокалориметрическую методику авторы работ [287, 290—293] сочетали с проточным методом гетерогенных равновесий

ТАБЛИЦА 13

Энталпии окисления ($-\Delta H_T^0$, ккал/моль)

Исходное вещество	Продукты окисления	T, К	$-\Delta H_T^0$	Ссылки
Zn	ZnO	303,7	(165÷170)	[280]
Zn	ZnO	451,1		
W	WO ₃	910	198,94	[269]
WO ₂	WO ₃	910	60,52±0,65	[269]
WO _{2,72}	WO ₃	910	14,84±0,16	[269]
WO _{2,96}	WO ₃	910	6,30±0,06	[269]
CeO ^a _{1,5}	CeO _{1,65}	1353	178	[94]
CeO ^a _{1,72}	CeO _{1,85}	1353	198	[94]
CeO ^a _{1,85}	CeO _{2,00}	1353	222	[94]
Pr ₇ O ₁₂	PrO _{2-x}	713	58	[274]
TbO _{1,5+x}	Tb ₇ O ₁₂	713	54	[275]
TiO _{0,81}	TiO ₂	1100	119,72±1,05	[271]
TiO _{0,89}	TiO ₂	1100	108,24±1,35	[271]
TiO	TiO ₂	1100	95,82±1,09	[271]
TiO _{1,05}	TiO ₂	1100	89,97±1,03	[271]
TiO _{1,17}	TiO ₂	1100	82,43±1,06	[271]
TiO _{1,20}	TiO ₂	1100	75,75±0,63	[271]
TiO _{1,26}	TiO ₂	1100	71,34±1,03	[271]
TiO _{1,5}	TiO ₂	1100	45,42±0,60	[271]
TiO _{1,67}	TiO ₂	1100	31,19±0,43	[271]
FeO _{1,05-1,15}	FeO _{1,5-x}	1348	120÷134	[98]
VO _{1,5}	V ₂ O ₅	910	39,35±0,42	[270]
VO _{5/3}	V ₂ O ₅	910	27,26±0,34	[270]
VO _{7/4}	V ₂ O ₅	910	24,16±0,40	[270]
VO _{9/5}	V ₂ O ₅	910	22,75±0,30	[270]
VO _{11/6}	V ₂ O ₅	910	21,71±0,23	[270]
VO _{15/8}	V ₂ O ₅	910	21,0±0,30	[270]
VO ₂	V ₂ O ₅	910	14,97±0,34	[270]
VO _{13/6}	V ₂ O ₅	910	8,94±0,1	[270]
FeS + SO ₂	Fe _{1-x} S + Fe ₃ O ₄	555	(23,1±1,4)x	[284]
TiO _x N _y	TiO ₂ + N ₂	1500	(116,4÷68,0)	[281]
CeFeO ₃	CeO ₂ + Fe ₂ O ₃	975	26,10±0,30 (298 K)	[282]
UO ₂	UO _{2,242}	1323	8,75	[410]
Ga _{2/3} Mo ₂ S ₄	Ga ₂ O ₃ + MoO ₃ ⁺ SO ₃	920	703,8±1	[283]
PuO ^a _{1,5}	PuO ₂	1373	210±5	[278]
PuO ^a _{1,61}	PuO ₂	1373	214±5	[278]
PuO ^a _{1,5}	PuO _{1,61}	1373	197	[278]
PuO ^a _{1,61}	PuO _{1,70}	1373	195	[278]
PuO ^a _{1,70}	PuO _{1,71}	1373	175	[278]
PuO ^a _{1,71}	PuO ₂	1373	221	[278]
CoCr ₂ O ₄	CoCr ₂ O ₄ + SO ₂ + SO ₃	975	548,5±1,2	[241]
FeCr ₂ S ₄	Fe ₂ O ₃ + Cr ₂ O ₃ + SO ₂ + SO ₃	975	565,4±1,7	[241]
CuCr ₂ S ₄	CuO + Cr ₂ O ₃ + SO ₂ + SO ₃	975	516,4±1,6	[241]

Примечания. ^a ккал/моль O₂; ^b x=0,72÷0,16; y=0,3÷0,47.

(газ — твердое вещество) и определили как ΔH^0 , так и ΔG^0 образования гидридных фаз. В этих работах, так же как и в [288, 289], наблюдается хорошее совпадение результатов измерений по двум независимым методикам. Сочетание результатов микрокалориметрического эксперимента (энталпии взаимодействия твердое вещество+газ) с результатами изучения равновесий той же системы (функции Гиббса) позволяют более точно определять основные термодинамические функции системы

ТАБЛИЦА 14

**Сопоставление энталпий образования оксидов ($-\Delta H_{f,298}^0$, ккал/моль),
определенных методом высокотемпературной микрокалориметрии из энталпии
окисления и методом калориметрии сжигания в кислородной бомбе**

Исходное вещество	Продукт окисления	ВТМК	Калориметрия
W	WO ₃	198,94 [269]	201,4±0,2 [134]
WO ₂	WO ₃	140,49±0,70 [269]	140,9±0,2 [134]
WO _{2,72}	WO ₃	186,34±0,27 [269]	185,4±2,0 [134]
WO _{2,90}	WO ₃	195,08±0,22 [269]	195,6±2,0 [134]
Zn	ZnO	82,5±85,0 [280]	83,80±0,06 [134]
PuO _{2,51}	PuO _{2,00}	207±7 [278]	206±2 [278]
PuO _{1,57}	PuO _{2,00}	210±7 [278]	208±2 [278]

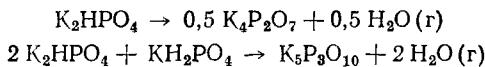
Примечания. ^a Энталпия окисления в ккал/моль O₂; б $T=450$ К.

твердое вещество — газ и использовать их в моделировании геологических процессов взаимодействия минералов с горячими газовыми смесями (H₂, O₂, N₂), при изучении сульфидных равновесий и твердых фаз в метеоритах [139, 140], для построения фазовых диаграмм газ-металл в металлургии [93—98]. В табл. 14 проведено сопоставление энталпий окисления по методу высокотемпературной микрокалориметрии с результатами калориметрии сгорания в кислородной бомбе.

V. ИЗУЧЕНИЕ ДИССОЦИАЦИИ ТВЕРДЫХ ВЕЩЕСТВ

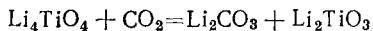
К микрокалориметрическим исследованиям взаимодействия твердое вещество+газ методически близки вопросы, связанные с изучением энталпий диссоциации твердых веществ. Однако процесс диссоциации сопровождается выделением из ячейки газообразного продукта реакции, вызывающего массообмен содержимого ячейки с окружающей средой и унос тепла из зоны измерения. Поэтому при изучении диссоциации важен учет поправок на унесение тепла с выделяющимся газом. Использование ампулы, сбрасываемой в ячейку калориметра, позволяет исключить массоперенос газа и соответственно потери тепла.

Наибольшее количество исследований по этой методике посвящено изучению кристаллогидратов и карбонилов металлов. В работе [303] изучены энталпии дегидратации алюминатов кальция составов CaAl₂O₄·10H₂O, Ca₂Al₂O₅·8H₂O, Ca₃Al₂O₆·6H₂O и диссоциации кислых фосфатов калия [118], сопровождающаяся выделением воды:



Энталпии реакций приведены в табл. 15. Энталпия диссоциации моногидрата сульфата лития при 328—348 К и $p=0,7\div5$ мм рт. ст. равная $14,7\pm0,7$ ккал/моль, приведена в [304]; диссоциация гексагидрата иодата кальция при 323 и 423 К изучена в [305].

Авторы работ [306—309] исследовали диссоциацию карбонилов переходных металлов в двойном ВТМК при 514, 534 и 543 К в атмосфере аргона. Измерения проводили путем сброса стеклянных ампул с веществом и без вещества в дифференциальную ячейку. В результате измерений были получены энталпии диссоциации карбонилов Mn, Mo и Cr, а также энталпии взаимодействия карбонилов с парами иода (табл. 13). Из энталпий изученных реакций были рассчитаны энергии связи M—CO, где M — переходный металл. Аналогичные методики использованы в [310] при изучении восстановления и бромирования оксида урана (III) до тетрабромида. Энталпия диссоциации орто-титаната лития



Энтальпии диссоциации и иодирования, ккал/моль

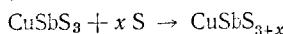
Исходные вещества	Продукты реакции	T, К	ΔH_T^0	Ссылки
$\text{CaAl}_2\text{O}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	$\text{CaAl}_2\text{O}_4 + 10\text{H}_2\text{O}$	368	-35,4	[303]
$\text{Ca}_2\text{Al}_3\text{O}_5 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	$\text{Ca}_2\text{Al}_3\text{O}_5 + 8\text{H}_2\text{O}$	373	-16,5	[303]
$\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_5 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6 + 6\text{H}_2\text{O}$	587	-88	[303]
$\text{Ca}(\text{IO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{Ca}(\text{IO}_3)_2\text{H}_2\text{O} + 5\text{H}_2\text{O}$	323	65,87	[305]
$\text{Ca}(\text{IO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$\text{Ca}(\text{IO}_3)_2 + \text{H}_2\text{O}$	423	44,78	[305]
K_2HPO_4	$\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O}$	598—653	11,0	[118]
$\text{KH}_2\text{PO}_4 + 2\text{K}_2\text{HPO}_4$	$\text{K}_3\text{P}_3\text{O}_{10} + 2\text{H}_2\text{O}$	573—673	32,4	[118]
$\text{Cr}(\text{CO})_6$	$\text{Cr} + 6\text{CO}$	514	74 ± 3	[306]
$\text{Mo}(\text{CO})_6$	$\text{Mo} + 6\text{CO}$	534	81 ± 3	[306]
$\text{Mn}_2(\text{CO})_{10} + 2\text{I}_2$	$2\text{MnI}_2 + 10\text{CO}$	514	4,78	[306]
$\text{Mo}(\text{CO})_6$	$\text{Mo} + 6\text{CO}$	534	81,1	[307]
$\text{Cr}(\text{CO})_6$	$\text{Cr} + 6\text{CO}$	514	73,64	[307]
$\text{Cr}(\text{CO})_6 + \text{I}_2$	$\text{CrI}_2 + \text{CrI}_3 + 6\text{CO}$	514	33,4	[307]
$\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Br}$	$0,5\text{Mn} + 0,5\text{MnBr}_2 + 5\text{CO}$	514	48,4	[308]
$\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Br} + 0,5 \text{I}_2$	$\text{MnBrI} + 5\text{CO}$	514	16,6 ^a	[308]
$\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Cl}$	$0,5\text{Mn} + 0,5\text{MnCl}_2 + 5\text{CO}$	543	37,4 ^a	[308]
$\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Cl} + 0,5 \text{I}_2$	$\text{MnClI} + 5\text{CO}$	514	14,5 ^a	[308]
$\text{Li}_4\text{TiO}_4 + \text{CO}_2$	$\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{Li}_2\text{TiO}_3$	860	$104,1 \pm 0,7$	[311]
Cs_3NiCl_5	$\text{CsNiCl}_3 + 2\text{CsCl}$	718	$7,3 \pm 0,1^a$	[312]
$\text{Fe}_2(\text{CO})_9$	$2\text{Fe} + 9\text{CO}$	553—573	120	[309]
$\text{Fe}_2(\text{CO})_9 + \text{I}_2$	$\text{Fe} + \text{FeI}_2 + 9\text{CO}$	524—573	118	[309]
$\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$	$3\text{Fe} + 12\text{CO}$	494—544	123 ^a	[309]
$\text{Fe}_3(\text{CO})_2 + \text{I}_2$	$2\text{Fe} + \text{FeI}_2 + 12\text{CO}$	494—544	126 ^a	[309]
$\text{Co}_2(\text{CO})_8$	$2\text{Co} + 8\text{CO}$	470—475	98	[309]
$\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$	$4\text{Co} + 12\text{CO}$	514	124 ^a	[309]
$\text{Co}_4(\text{CO})_{12} + \text{I}_2$	$3\text{Co} + \text{CoI}_2 + 12\text{CO}$	456—518	124 ± 4^a	[309]
$\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$	$3\text{Ru} + 12\text{CO}$	553—573	142 ^a	[309]
$\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$	$4\text{Rh} + 12\text{CO}$	518—574	119 ± 3^a	[309]
$\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$	$6\text{Rh} + 16\text{CO}$	458—574	62 ± 3^a	[309]
$\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$	$2\text{Re} + 10\text{CO}$	593	129 ^a	[309]
$\text{Re}(\text{CO})_{10} + \text{I}_2$	$\text{Re} + \text{ReI}_2 + 10\text{CO}$	558—593	132 ^a	[309]
$\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$	$3\text{Os} + 12\text{CO}$	593	101 ^a	[309]
$\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$	$4\text{Ir} + 12\text{CO}$	594	118 ± 4^a	[309]
$\text{UO}_3 + 3\text{C} + 2\text{Br}_2$	$\text{UBr}_4 + 3\text{CO}$	775—878	$9,1 \pm 0,2$	[310]

Примечание. ^a $T = 298$ К.

использована авторами [311] для определения энтальпии образования орто-титаната. Измеренная при 860 К и $p_{\text{CO}} = 1$ атм величина составила $104,1 \pm 0,7$ кДж/моль. Диссоциация двойного хлорида незия-никеля, протекающая в твердой фазе, изучена при 718 К методом смешения (брос ампулы с исходным Cs_3NiCl_5 [312] и повторные измерения методом смешения для определения разности $H_T - H_{298}$). Следует отметить своеобразие двух последних методик измерений энтальпий твердофазного разложения, в которых благодаря отсутствию газовыделения устраниены дополнительные погрешности эксперимента.

VI. ЭНТАЛЬПИИ СИНТЕЗА

По методике, аналогичной методике смешения в ВТМК, возможно изучение энтальпий образования соединений в процессе их получения, например, в процессе твердофазного синтеза. Однако до настоящего времени эта методика не получала широкого распространения. Используя реакцию синтеза, авторы [313] изучили взаимодействие скринериата с серой при 720 К с образованием нестехиометрических сульфидов



и жидкой серы с FeS_x при 433 К [314]. По результатам измерений [314] определена концентрационная зависимость энтальпии образования сульфидов железа $\Delta H_{433}^0 = -22,2 + 11,8 x$ ккал/моль для $0 \leq x \leq 0,095$, а также для $0 \leq x \leq 0,125$.

Отметим работу [315], в которой изучены энтальпии образования

двойных сульфидов и селенидов галлия-таллия. Стехиометрическую смесь сульфидов (селенидов), загруженную в ампулу и помещенную в ячейку ВТМК, нагревали до 550–553 К для сульфидов и до 625 К для селенидов и определяли энタルпию твердофазного синтеза и в процессе нагрева:



Аналогичная методика была использована при изучении термохимии образования карбидов марганца и бора при 1320 К, т. е. процессов твердофазного синтеза [316, 317].

VII. ТЕРМОХИМИЯ СМЕШЕНИЯ РАСПЛАВЛЕННЫХ СОЛЕЙ

Экспериментальное изучение термохимии расплавленного состояния солей начал Клеппа [38] с измерений энタルпий смешения расплавов нитратов натрия и калия при 619 и 721 К. Ампулу с расплавленным нитратом помещали в ячейку ВТМК, содержащую расплав другого нитрата (см. рис. 2, 2); взаимодействие начиналось после того, как ампулу раздавливали с помощью манипулятора. Для увеличения точности измерений эффект смешения компенсировали методом сброса образцов золота, высокотемпературная энталпия которого известна. По этой методике были изучены концентрационные зависимости энталпий смешения в бинарных сплавах нитратов щелочных металлов [318] и в смесях $\text{AgNO}_3 - M^1\text{NO}_3$ [319], $M^1\text{NO}_3 - M^2(\text{NO}_3)_2$ [320–322], $\text{TlNO}_3 - M^1\text{NO}_3$ [323], где M^1 – щелочной металл, M^2 – щелочноземельный. Были также измерены энталпии смешения в тройных системах нитратов щелочных металлов с нитратом серебра при $T < 723$ К [324].

Во всех изученных системах величины энталпий смешения регулярно возрастают с увеличением различий в размерах катионов, однако знак эффекта не подчиняется какой-либо закономерности. Для большинства нитратных систем со щелочными металлами энталпии смешения отрицательны. Некоторые экспериментальные зависимости энталпии смешения от мольной доли нитрата, полученные в [38, 318–324], представлены графически на рис. 7.

Несмотря на теоретическое обоснование энталпий смешения, сделанное с помощью некоторых допущений [325], и обобщение экспериментальных результатов [318, 319], авторам исследований не удалось найти закономерностей, обладающих «предсказательной силой». Поэтому в соответствии с конформационной теорией растворов были предприняты дальнейшие исследования энталпий смешения с целью изучения влияния размеров ионов и их зарядов на энталпии процессов смешения. Были изучены энталпии смешения галогенидных систем типа $M\text{Cl} - M'\text{Cl}$ [89–91, 326, 327], $M\text{Cl} - M'\text{Cl} - \text{AgCl}$ [116, 328], $M\text{Cl} - M\text{Cl}_2$ [329–333], $M\text{Br} - M\text{Br}_2$ [334], $M\text{Cl}_2 - M'\text{Cl}_2$ [335–338], $M\text{I} - M'\text{I}$ [339], галогенид-нитратных систем $M\text{Cl} - M\text{NO}_3$, $M\text{Br} - M\text{NO}_3$ [340–342]. Применение галогенидных расплавов, вызывающих коррозию, вызвало необходимость к модернизации ВТМК с целью предотвращения коррозионного действия галогенидов. Для защиты внутренней металлической части калориметра была введена стеклянная трубка. Вследствие увеличения $T_{\text{пп}}$ галогенидов по сравнению с нитратами рабочую температуру ячейки увеличили до 1100 К [320], а для изучения фторидов – до ≥ 1300 К [343]. Измерения проводили в атмосфере азота [319] или аргона [331]. Соли перед опытом помещали в кварцевом тигле и в трубке с раскрывающимся дном (рис. 8).

Для изучения фторидных расплавов щелочных металлов проведена [343, 345] более тщательная антикоррозионная защита внутренних частей ВТМК [343, 344]. Калориметрическая ячейка с расплавом фторида была изготовлена из платины, а расплав второго фторида помещали в платиновую пробирку, опущенную в первый расплав. Реакцию смешения инициировали путем вытеснения расплава из пробирки графитовым плунжером (рис. 9). По этой методике были изучены системы $M\text{F} - M'\text{F}$

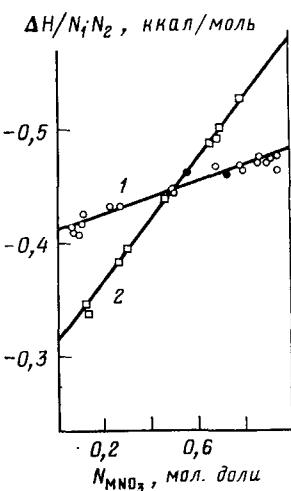


Рис. 7

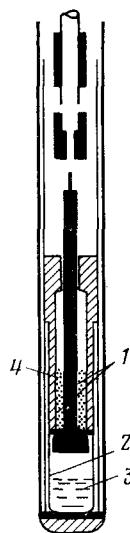


Рис. 8

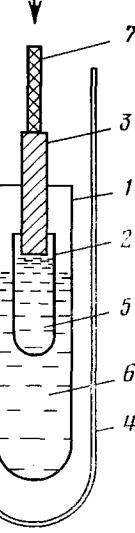


Рис. 9

Рис. 7. Зависимость приведенной энталпии взаимодействия ($\Delta H/N_1 \cdot N_2$, ккал/моль) от мольной доли нитрата (N_{MNO_3}) с большим размером катиона: 1 — KNO_3-NaNO_3 , 2 — KNO_3-AgNO_3

Рис. 8. Реакционное устройство для измерений энталпий смешения фторидных расплавов: 1 — ампула с раскрывающимся дном, 2 — кварцевая ячейка, 3 — растворитель (расплав первого компонента), 4 — расплав второго компонента

Рис. 9. Реакционное устройство для измерений энталпий смешения фторидных расплавов: 1 — платиновая ячейка, 2 — платиновая ампула, 3 — графитовый плунжер, 4 — кварцевая ячейка, 5, 6 — расплавы фторидов, 7 — держатель плунжера

Рис. 10. Зависимости приведенной энталпии взаимодействия ($\Delta H/N_1 \cdot N_2$, ккал/моль) от мольной доли (N_1) компонента с меньшим размером катиона: 1 — $LiCl-PbCl_2$, 2 — $LiBr-AgBr$, 3 — $SrCl_2-BaCl_2$, 4 — $LiF-BeF_2$, N_1 — мольная доля галогенида (MX) с катионом меньшего размера, где X — хлор, бром и фтор

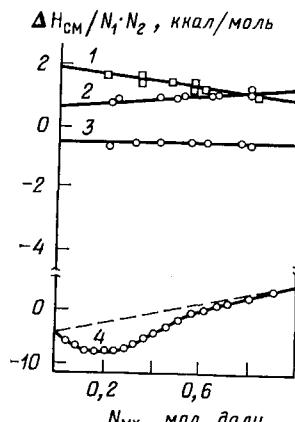


Рис. 10

[325, 333], $MF-MF_2$ [344, 346—350], $MF-AlF_3$ [351, 352], MF_2-MF_3 [351, 352], $MF-MCl$, $MF-MBr$, $MF-MI$ [353]. Концентрационные зависимости энталпий смешения фторидов отличаются по характеру от других галогенидных систем (рис. 10); обнаруживается заметное отклонение от линейной зависимости, предсказываемое теорией [348]. При изучении некоторых хлоридных систем и особенно фторидных авторы предполагали, что при смешении происходит образование комплексных анионов типа $PbCl_4^{2-}$, $PbCl_5^{3-}$ [329], MgF_4^{2-} [345], BeF_4^{2-} , AlF_6^{3-} [345, 352].

В ряде работ были изучены также энталпии смешения кислородсодержащих соединений, карбонатов [354], сульфатов [355], метаfosфатов [160], гидрооксидов [357], а также $WO_3(k) - MWO_4(j)$ [358], $Cs-CsCl$ [359, 360], $LiF-Na_2SO_4$, Li_2SO_4-NaF [361]. Систематический анализ экспериментальных данных проведен Клеппа [22, 342], а в [363, 364] предложена систематика бинарных солевых расплавов.

Таким образом, метод высокотемпературной микрокалориметрии позволил накопить богатый экспериментальный материал, отличающийся высокой надежностью результатов. В результате исследований изучено влияние размеров и заряда иона (катиона и аниона) на энталпии сме-

шения бинарных солевых расплавов. В качестве примеров на рис. 10 приведены зависимости приведенной энталпии взаимодействия ($\Delta H/N_1(1-N_1)$) от мольной доли компонента с меньшим размером иона.

VIII. ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ ЭНТАЛЬПИИ И ЭНТАЛЬПИИ ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ, ОПРЕДЕЛЯЕМЫЕ МЕТОДОМ СМЕШЕНИЯ

Высокотемпературную энталпию химического соединения, минерала или металла определяют классическим методом термохимии — методом калориметрии смешения [365, 366] путем сброса образца массой до 20 г, нагреветого в печи до заданной температуры T , в ячейку калориметра, терmostатированную при стандартной температуре (298 К). Величину эффекта определяют сравнением со значениями разности $H_t - H_{298}$ для эталонных веществ ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, Pt, MgO, Au), которые используют для калибровки прибора [135, 367, 368]. Таким методом получают температурную зависимость $H_t - H_{298}$, а дифференцированием этой зависимости по T находят температурную зависимость средней теплоемкости. При измерении по этой методике (горячее \rightarrow холодное) возможно резкое охлаждение образца (закалка), что может приводить к образованию метастабильных фаз, дефектов структуры и соответственно к ошибкам, которые устраняют лишь дополнительными измерениями с привлечением других методов исследования.

Анализ подобных случаев проведен в работе по исследованию температурной зависимости теплоемкости феррита лития [348], в которой показано, что литературные значения $H_t - H_{298}$ для феррита лития, полученные по классической методике калориметрии смешения, могут содержать систематическую ошибку, связанную с закалкой образца при сбрасывании его в ячейку калориметра.

По методике высокотемпературной микрокалориметрии образец, выдержанный при стандартной температуре 298 К, сбрасывают в ячейку микрокалориметра, нагретую до заданной температуры T , после чего измеряют тепло, затраченное на нагрев образца [78, 349]. Таким образом, по методике высокотемпературной микрокалориметрии проводят процедуру (холодное \rightarrow горячее), обратную принятой в классической калориметрии смешения. Методика высокотемпературной микрокалориметрии позволяет устранять ошибки, отмеченные ранее. Другое преимущество этой методики заключается в возможности использования образцов сравнительно малой массы (<1 г) благодаря высокой чувствительности тепловых датчиков. Как правило, масса образца составляет 100–300 мг.

Методика смешения с использованием ВТМК после опубликования работ [86, 370] и разработки автоматического устройства для сброса образцов [87] получила широкое распространение. Точность результатов по этой методике возрастает, если используют образец компактной формы (кристалл или таблетка). Порошкообразные образцы помещают в специальную ампулу из Pt или Ag, при этом теплоемкость ампулы не должна превышать 15% от общей теплоемкости образца с ампулой.

Совершенствование методики эксперимента позволило проводить измерения с весьма малыми массами образцов (2–10 мг) в интервале 400–1100 К [371, 372]; использование специального устройства (см. рис. 1, б) привело к значительному увеличению чувствительности измерений. Время теплопоглощения сократилось в два раза до 25–30 вместо 70 с. При стабильности температуры блока ВТМК в пределах $\pm 0,1$ К погрешность измерений составляет 2%.

Благодаря отмеченным достоинствам методика смешения с использованием ВТМК получила широкое распространение и была применена для определения температурной зависимости энталпии и теплоемкости простых и двойных молибдатов лантаноидов и иттрия [243–245, 373–375], хромитов иттрия и лантана [376, 377], ферритов иттрия и лантаноидов [233, 378, 379], двойных сульфидов хрома, железа, кобальта и меди [283, 380], кварца [86], боро- и алюмосиликатных минералов

ТАБЛИЦА 16

Коэффициенты уравнения Майера — Келли для молибдатов и ферритов лантаноидов [373, 243, 233, 243, 378, 379] ($H_T - H_{298} = AT + BT^2 + CT^{-1} + D$)

Соединение	<i>A</i>	$10^3 B$	$10^{-5} C$	<i>D</i>
$\text{La}_2(\text{MoO}_4)_3$	48,06	37,65	8,99	14 645
$\text{Pr}_2(\text{MoO}_4)_3$	87,14	15,93	25,27	35 846
$\text{Nd}_2(\text{MoO}_4)_3$	72,96	21,73	8,99	26 696
$\text{Sm}_2(\text{MoO}_4)_3$	66,91	23,64	-1,57	21 607
$\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$	74,89	22,60	9,00	27 386
$\text{Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$	80,86	12,70	8,77	28 172
$\text{Tb}_2(\text{MoO}_4)_3$	71,00	18,55	1,87	23 340
$\text{Dy}_2(\text{MoO}_4)_3$	103,20	26,38	30,97	41 348
$\text{Ho}_2(\text{MoO}_4)_3$	81,60	12,99	9,00	28 543
$\text{Er}_2(\text{MoO}_4)_3$	52,02	32,21	-7,00	160 020
$\text{Yb}_2(\text{MoO}_4)_3$	83,55	97,70	8,99	28 824
$\text{Lu}_2(\text{MoO}_4)_3$	56,85	28,14	-3,00	18 367
$\text{Y}_2(\text{MoO}_4)_3$	85,34	53,06	9,00	28 949
$\text{Sc}_2(\text{MoO}_4)_3$	83,14	79,79	8,58	28 416
LaFeO_3	23,18	5,96	0,65	7 655
PrFeO_3	19,05	10,42	0,39	6 733
NdFeO_3	18,95	9,85	-0,74	6 275
SmFeO_3^*	18,60	10,84	-0,53	6 328
EuFeO_3^*	17,84	10,54	-2,37	5 457
YFeO_3	20,39	7,57	-1,29	6 316
LuFeO_3	22,45	5,47	-1,45	6 689
$\text{Eu}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}^{**}$	32,56	61,32	-32,71	6 258
$\text{Eu}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}^{**}$	129,3	0	0	42 930
$\text{NaLa}(\text{MoO}_4)_2$	41,21	51,63	7,008	10 260
$\text{NaPr}(\text{MoO}_4)_2$	269,39	24,76	0,5526	7 454
$\text{NaNd}(\text{MoO}_4)_2$	-7,643	-25,40	0,3137	—
$\text{NaSm}(\text{MoO}_4)_2$	-1,220	23,18	0,2928	2 680
$\text{NaEu}(\text{MoO}_4)_2$	58,58	54,88	0,6239	16 810
$\text{NaGd}(\text{MoO}_4)_2$	17,03	7,876	0,4517	5 993
$\text{NaDy}(\text{MoO}_4)_2$	40,40	48,27	0,6615	10 060
$\text{NaHo}(\text{MoO}_4)_2$	42,20	48,88	0,6541	10 530
$\text{NaEr}(\text{MoO}_4)_2$	42,62	41,02	0,5975	12 000
$\text{NaYb}(\text{MoO}_4)_2$	76,74	10,61	0,9620	17 480
$\text{NaLu}(\text{MoO}_4)_2$	40,42	39,63	0,6009	11 190
$\text{NaY}(\text{MoO}_4)_2$	69,41	85,99	0,8096	16 390
$\text{NaSc}(\text{MoO}_4)_2$	4,403	-18,26	0,3068	3 990
$\text{Na}_5\text{La}(\text{MoO}_4)_4$	-1,224	-23,18	0,2923	2 681
$\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$	89,89	129,48	1,0756	19 596
$\text{Na}_2\text{Mo}_4\text{O}_{13}$	-354,2	-72,20	-39,16	-55 000

* Температурный интервал 298—915 К. ** В первой строке 298—573 К, во второй строке 573—375 К, остальные соединения 298—973 К.

ТАБЛИЦА 17

Коэффициенты уравнения Майера — Келли для высокотемпературных энталпий химических соединений и минералов и их теплоемкости (C_p , кал/моль·К)

Соединение	Коэффициенты уравнения Майера — Келли					<i>T</i> , К	Ссылка
	<i>A</i>	<i>B</i>	<i>C</i>	<i>D</i>	<i>C_p</i>		
$\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$ (гроссуляр)	92,02	16,03	17,29	34 658	82	298—1000	[382]
$\text{Ca}_3\text{Fe}_2(\text{SiO}_4)_3$ (андрадит)	97,42	12,51	18,73	3 643	86	298—1100	[382]
$\text{Mg}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$ (пироп)	87,51	16,38	18,63	33 796	76	298—1100	[382]
$\text{KA}_3\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ (мусковит)	101,0	11,6	30,83	41 484	73,2	298—900	[384]
$\text{KMg}_3\text{AlSi}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ (флогопит)	106,03	13,39	24,75	41 103	86,2	298—1100	[384]
$\text{K}(\text{MgFe}_2\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$ (биотит)	120,35	7,79	33,34	47 422	85,3	298—700	[384]
$\text{Ca}_2\text{FeAlSi}_3\text{O}_{12}(\text{OH})$ (эпидот)	113,78	7,35	28,92	44 276	85,6	298—1100	[385]
$\text{Ca}_2\text{Fe}_{0,3}\text{Al}_{2,7}\text{Si}_3\text{O}_{12}(\text{OH})$ (клинопроизит)	120,48	3,86	33,01	47 248	85,3	298—1100	[385]
$\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}(\text{OH})$ (циозит)	118,9	4,4	31,5	4 606	86,1	298—1100	[385, 384]
$\text{Mg}_7\text{Al}_{18}\text{Si}_3\text{O}_{40}$ (сапфирин)	184,75	9,46	55,4	74 509	128,4	298—1000	[188]
$\text{CaBSi}_3\text{O}_4(\text{OH})$ (датолит)	-90,12	26,8	41,15	—	33,66	298—973	[386]
$\text{CaB}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ (данбурит)	12,26	34,22	22,88	—	—	298—973	[386]

ТАБЛИЦА 17 (окончание)

Соединение	Коэффициенты уравнения Майера—Келли					T, K	Ссылки
	A	B	C	D	C _p		
β-BN	7,67	1,74	4,73	4030	—	298—1100	[389]
NaBeF ₃ (ж)	43 100	160,8	—	—	—	298—1025	[349]
NaBeF ₃ (к)	13 900	9,3	—	—	—	298—1025	[349]
β-Na ₂ BeF ₄ (к)	84 100	237,3	—	—	—	448—593	[349]
α-Na ₂ BeF ₄ (к)	46 200	155,0	—	—	—	298—448	[349]
γ-Na ₂ BeF ₄ (к)	52 300	191,8	—	—	—	593—863	[349]
Na ₂ BeF ₄	83 900	255,8	—	—	—	863—1025	[349]

ТАБЛИЦА 18

Высокотемпературные энталпии и энталпии фазовых превращений (ккал/моль)

Соединение	H _T — H ₂₉₈ ; ΔH _T ⁰	T, K	Ссылки
SiO ₂ (кварц)	10,46	298—968	[86]
SiO ₂ (коэсит)	11,65	298—1072	[86]
α-PbO ₂	6,233	298—657	[86]
α-PbO ₂	6,454	298—599	[86]
TiO ₂ (рутит)	10,953	294—965	[390]
GeO ₂	10,624 ± 0,015	295—966	[408]
Li ₂ Ti ₃ O ₇	49,87	300—1000	[390]
Li _{4/3} Ti _{5/3} O ₄	26,97	300—1000	[390]
La _{0,95} Ca _{0,05} CrO ₃	19,92 ± 0,19	346—938	[376]
Y _{0,85} Ca _{0,15} CrO ₃	14,72 ± 0,15	382—885	[376]
CuCr ₂ S ₄	29,2 ± 0,5	298—975	[380]
FeCr ₂ S ₄	29,1 ± 0,5	298—975	[380]
CoCr ₂ S ₄	28,7 ± 0,5	298—975	[380]
NaVO ₃	24,53	298—923	[403]
CaMgB ₂ O ₅	30,4 ± 0,4	298—973	[401]
LiNO ₃ (к—ж)	5,961 ± 0,083	527	[402]
NaNO ₃ (к—ж)	3,696 ± 0,032	583	[402]
KNO ₄ (к—ж)	2,413 ± 0,028	610	[402]
PbNO ₃ (к—ж)	1,105 ± 0,010	589	[402]
CsNO ₃ (к—ж)	3,213 ± 0,043	690	[402]
AgNO ₃ (к—ж)	2,886 ± 0,008	483	[402]
TINO ₃ (к—ж)	2,264 ± 0,036	479,5	[402]
CoTiO ₃ *	-1,66 ± 1,02	298	[391]

* Фазовый переход дефектная шпинель — ильменит.

[381, 386] и ряда других веществ и минералов [40, 162, 349, 387—392]. Результаты экспериментальных измерений, обработанные по уравнению Майера—Келли, а также по специальной программе [393], приведены в табл. 16—18.

Методика смешения с использованием ВТМК позволяет также изучать энергетику превращений, происходящих при нагревании сброшенного образца. Так, путем сброса MoO₃ (298 K) в ячейку ВТМК, нагретую до 1086,1 и 1119,4 K [373], и взвешивания после выдержки с различными интервалами измерена энталпия испарения MoO₃; по аналогичной методике определена энталпия плавления NaBeF₃ [349]. Методом смешения от 298 до 1083 K [391] изучена энталпия превращения: дефектная шпинель — ильменит в образце CoTiO₃ и фазовый переход в TiO₂ [396]. Однако большинство исследований посвящено изучению сублимации, испарения или плавления металлов, например, изучению энталпии сублимации цинка и теллура при 1093 K [397, 398], кадмия при 590 K [399]; чрезвычайное обилие экспериментальных данных не позволило рассмотреть их в данном обзоре.

* * *

*

За время подготовки рукописи к печати появились новые публикации по исследованию теории [411] и методики [412, 413, 414] высокотемпературной микрокалориметрии, по термохимическим свойствам оксидов лантаноидов, боридов марганца, ванадатов железа и алюминия, перрнатов щелочных металлов, вольфраматов лантаноидов и твердых растворов ферритов [415—420], а также по термохимии минералов [421—423].

ЛИТЕРАТУРА

1. *Rouquerol J., Laffitte M.* Colloque Intern. du C. N. R. S., № 201, Thermochimie, Paris, 1972, p. 182.
2. *Tian A.* Compt. rend., 1924, t. 178, p. 705.
3. Кальве Э. Ж. физ. химии, 1959, т. 33, с. 1161.
4. Кальве Э., Прат А. Микрокалориметрия. М.: Изд-во иностр. лит., 1963.
5. *Calvet E.* Brevet d'invention, № 1109877, Paris, 1954.
6. *Calvet E.* Brevet d'invention, № 1333800, Paris, 1962.
7. *Calvet E., Prat H.* Microcalorimetrie. Paris: Masson et Cie, 1956.
8. *Calvet E., Prat H.* Recent Progrès en microcalorimetrie. Paris: Dunod, 1956.
9. *Kleppa O. J.* III Int. Conf. on Chemical Thermodynamics, v. 2, (THT). Vienna, 1973, p. 139.
10. *Dench W.* Trans. Faraday Soc., 1963, v. 59, p. 1279.
11. *Gronvold F.* Acta. Chem. Scand., 1972, v. 26, p. 2216.
12. *Kleppa J. O.* Colloque Intern. du C. N. R. S., № 201, Thermochimie, p. 1, Paris, 1972, p. 119.
13. Третьяков Ю. Д. Изв. АН СССР. Неорганическая химия, 1970, т. 6, с. 403.
14. *Kosa L.* Silikaty, 1977, v. 21, p. 367.
15. *Volisek J.* Chem. Listy, 1978, v. 72, p. 801.
16. *Withait J. J.* Chem. Educ., 1967, v. 44, p. A 571.
17. Топор Н. Д., Киселева И. А. Минералог. ж., 1981, т. 3, с. 59.
18. Топор Н. Д., Киселева И. А., Мельчакова Л. В. Вестн. МГУ, Сер. геол., 1970, с. 82.
19. Топор Н. Д., Киселева И. А., Мельчакова Л. В. Геохимия, 1972, № 3, с. 335.
20. *Navrotsky A.* Phys. Chem. Minerals, 1977, v. 2, p. 89.
21. *Navrotsky A.* Ann. Rev. Earth Planet. Sci., 1979, v. 7, p. 93.
22. *Kleppa O. J.* In: Thermodynamic in Geology/Ed. by D. G. Fraser. Dordrecht: Reider, 1977, p. 279.
23. Иткин В. П., Могутнов Б. М., Половов В. М. Заводск. лабор., 1971, т. 38, с. 289.
24. Филиппов С. И., Арсентьев Н. П., Яковлев В. В., Крашенников Н. Г. Физико-химические методы исследования металлургических процессов. М.: Металлургиздат, 1968, с. 552.
25. High-Temperature Reaction Calorimetry, Thermochim. Acta, 1978, v. 22, № 2.
26. *Komarek K. Z.* Metallkunde, 1973, B. 64, S. 325.
27. *Kubaschewski O., Evans I.* La thermochimie en metallurgie. Paris: Gauthier-Villard, 1964.
28. *Kubaschewski O., Slough W.* Recent Progress in Metallurgical Thermochemistry. Progress in Material Science, v. 14, London: Pergamon Press, 1969.
29. *Zahra A., Laffitte M.* Analysis, 1978, v. 6, p. 133.
30. *Pecarec V.* Chemicke Listy, 1975, v. 69, p. 789.
31. *Deneuville J., Gratias D., Chatillon-Coünet C., Mathieu J. C.* High Temp.-High Press., 1977, v. 9, p. 445.
32. *Newton R. C., Wood B. J., Kleppa O. J.* Bull. Miner., 1981, v. 104, p. 162.
33. *Bros J. P., Gaune-Escard M.* Rev. Int. Hautes Temp. Refract. France, 1978, t. 15, p. 99.
34. *Bros J. P., Gaune-Escard M.* Rev. Phys. Appl., 1979, v. 14, p. 107.
35. *Elder J. P.* Thermochim. Acta, 1980, v. 36, p. 67.
36. *Vialaren A.* Rev. Intern. Hautes Temper. Refract. France, 1978, t. 15, p. 221.
37. *Kleppa O. J.* J. Phys. Chem., 1955, v. 59, p. 175.
38. *Kleppa O. J.* Ibid., 1960, v. 64, p. 1937.
39. *Michel M.* Compt. rend., 1955, t. 241, p. 1462.
40. *Bousquet J., Blanchard J., Perachon G.* Bull. Soc. chim. France, 1969, t. 66, p. 773.
41. *Camia F. M.* Traité de thermocinétique impulsionale. Paris: Dunod, 1967, p. 289.
42. *Laville G.* Compt. rend., 1955, t. 240, p. 1060.
43. *Coten M.* In: Colloque Intern. du C. N. R. S. (Paris), № 156, 1967, p. 57.
44. *Guivarc'h M., Petit J. P.* In: Colloque Intern. C. N. R. S. (Paris), № 156, 1967, p. 41.
45. *Richard M., Leaac K., Eyraud L., Elsten J.* Mesures, 1963, № 310, p. 379.
46. *Petit J.* In: Thèse de III cycle, Marseille, 1960, p. 1.
47. *Warner A., Raye M., Jeffes J.* Trans. Inst. Min. Met., 1973, v. 82, p. 246.
48. Исирикян А. А., Сарахов А. Н. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1968, с. 1385.
49. Холлер В. А. Методическое руководство к использованию эффекта Пельтье в микрокалориметрии Тиана — Кальве. М.: Изд-во МГУ, 1976, 68 с.
50. Снегирев О. И., Белицкий И. А. В кн.: Экспериментальные исследования по минералогии. Новосибирск: Наука, 1971, 198 с.
51. *Dickens K., Kleppa O. J., Yokokawa H.* Rev. Sci. Intern., 1980, v. 51, p. 657.

52. Топор Н. Д., Цой Г. К. VI Междунар. конф. по росту кристаллов, Расшир. тез. докл., т. 3. М., 1980, с. 283.
53. Топор Н. Д., Цой Г. К. Докл. АН СССР, 1981, т. 260, с. 1241.
54. Calvet E., Camia F. J. Chim. Phys., 1958, p. 818.
55. Bros J. P. Bull. Soc. chim. France, 1966, p. 2582.
56. Bros J. P. These Doct. Science Phys. de l'Université Marseille, 1968.
57. Островский В. Е., Веселов О. С., Глазунова Л. Д. Ж. физ. химии, 1974, т. 78, с. 3277.
58. Calvet E. In: Colloques Intern. du C. N. R. S. (Paris), № 156, 1967, p. 95.
59. Tachaire H., Clechet F. Actual. chim., 1975, p. 17.
60. Панкратьев Ю. Д. Ж. физ. химии, 1978, т. 82, с. 2689.
61. Joly P. D., Perashon G. Revue gen. thermique, 1975, т. 14, № 159, p. 207.
62. Roges I., Le Coze I. Rev. Phys. Appl., 1980, v. 15, p. 341.
63. Sabath R. Bull. Inf. Bur. Natl. Metrol. France, 1974, p. 830.
64. Harmelin M., Chappuis G., Lehr P. J. Thermal. Anal., 1979, v. 16, p. 163.
65. Prunier C., Coten M. J. chim. phys., 1967, t. 64, p. 1271.
66. Топор Н. Д., Киселева И. А., Мельчакова Й. В. Ж. физ. химии, 1980, т. 54, с. 521.
67. Ticnor L., Bever M. J. Metals, 1952, v. 4, p. 941.
68. Pekarek O., Cermak J., Pisarek S., Pekarek V. II Czechosl. Conf. Calorimetry (Prague), Extend Abstr., 1982, S. 1, s. a. 196.
69. Navarro J., Toffa V., Cesari E., Macoueron J. L., Prost R., Dubest J. Pl., Tachoire H. Bull. Soc. chim. France, 1982, t. 1, p. 49.
70. Jeymond M., Landaud D., Legardeur M., Pasturel A. Thermochim. Acta, 1982, v. 55, p. 301.
71. Institut de microcalorimetrie et de thermogénèse de Marseille. Paris, 1965, p. 50.
72. Beja K., Laffitte M. Compt. rend., 1968, t. 276C, p. 123.
73. Boitard E., Bros J. P. J. chim. phys., 1969, t. 66, p. 166.
74. Bros J. P., Laffitte M. Ibid., 1970, t. 67, p. 1635.
75. Castanet R., Claire J., Laffitte M. Ibid., 1969, t. 66, p. 1276.
76. Ansara J., Gambino M., Bros J. P. J. Cryst. Growth, 1976, v. 32, p. 101.
77. Bergman C., Bros J. P., Laffitte M. Thermochim. Acta, 1971, v. 2, p. 259.
78. Castanet R. Ibid., 1980, v. 37, p. 258.
79. Castanet R., Bros J. P., Laffitte M. J. chim. phys., 1968, t. 65, p. 1536.
80. Claire J., Castanet R., Laffitte M. J. Less-Common Metals, 1973, v. 31, p. 83.
81. Gambino M., Bros J. P. J. Chem. Thermod., 1975, v. 7, p. 443.
82. Gambino M., Bros J. P., Ajerch F., Ansara J. Thermochim. Acta, 1976, v. 14, p. 305.
83. Gambino M., Bros J. P. J. chim. phys., 1980, v. 77, p. 1032.
84. Gaune-Escard M., Bros J. P. Thermochim. Acta, 1979, v. 31, p. 323.
85. Girard C., Baret R., Bros J. P. J. chim. phys., 1977, v. 74, p. 1061.
86. Holm J., Kleppa O. J., Westrum E. Geochim. Cosmochim. Acta, 1967, v. 33, p. 2289.
87. Malaspina L., Bardi G., Gigli R. Ann. chim., 1973, t. 63, p. 37.
88. Архипов В. А., Добрецов В. Н., Перкагова И. С., Устинов В. А. Ж. физ. химии, 1975, т. 49, с. 1329.
89. Marchidan D. Studii Cercet. de Chimie, 1966, t. 4, p. 547.
90. Marchidan D., Gambino M. Bull. Soc. chim. France, 1966, v. 6, p. 1954.
91. Marchidan D., Telea C. Rev. Roum. de Chimie, 1968, t. 13, p. 1141.
92. Marchidan D., Telea C. Stud. Cercet. de Chimie, 1971, t. 19, p. 283.
93. Boureau G., Gerdanian P. Canad. Metallurg. Quart., 1974, v. 13, p. 339.
94. Comserveaux J., Gerdanian P. J. Chem. Thermod., 1974, v. 6, p. 795.
95. Gerdanian P. In: Colloques Inter. du C. N. R. S. № 201, Thermochimie, Paris, 1972, p. 260.
96. Gerdanian P., Dodé M. J. chim. phys., 1965, t. 62, p. 1010.
97. Gerdanian P., Dodé M. Thermodynamics of Nuclear Materials. Vienna: Intern. Atomic Energy Agency, 1968, p. 41.
98. Marrucco J., Gerdanian P., Dodé M. J. chim. phys., 1970, t. 67, p. 906.
99. Mathieu J., Durad F., Bonnier E. Thermodynamics. Vienna: IAEA, 1966, p. 75.
100. Mathieu J., Jonnel B., Desre P., Bonnier E. Thermodynamics of Nuclear Materials. Vienna: IAEA, 1968, p. 767.
101. Maeckava T., Yokokawa T., Niwa K. J. Chem. Thermod., 1971, v. 3, p. 143.
102. Эйхгольц Ж., Дарби Э. Приборы для научн. исслед., 1963, т. 34, с. 109.
103. Darby J., Kleppa O. J., Kleb R. Rev. Sci. Instrum., 1966, v. 37, p. 164.
104. Yokokawa T., Kleppa O. J. J. Phys. Chem., 1964, v. 68, p. 3246.
105. Лазарев В. М., Суненицкий Ю. Л., Майер А. И., Карапетьянц М. Х. Ж. физ. химии, 1976, т. 50, с. 2160.
106. Berger C., Richard M., Eyraud L. Bull. Soc. chim. France, 1965, p. 1491.
107. Petit J. L., Sicard L., Eyraud L. Comp. rend., 1961, t. 252, p. 1741.
108. Berau J., Chesneau C., Prunier C. La Propriété Industrielle Nucleaire (Brevatome), 1970, t. 3, p. 13.
109. Rodenac A., Chesneau C., Rapin M. Rev. Intern. Hautes Temp. Refract. France, 1970, t. 7, p. 230.
110. Arpshofen J., Predel B. Thermochim. Acta, 1979, v. 33, p. 197.
111. Pool M., Predel B. Schultheiss E. Ibid., 1979, v. 28, p. 349.
112. Gaune-Escard M., Bros J. P. Canad. Metallurg. Quart., 1974, v. 13, p. 335.
113. Predel B., Pool M., Arpshofen J. Thermochim. Acta, 1978, v. 22, p. 212.
114. Barberi P. Rev. General de Thermic., 1972, t. 11, p. 303.
115. Barberi P., Rigny P. J. Fluorine Chem., 1976, v. 8, p. 125.
116. Baboian R., Leing D., Flengas S. Canad. J. Chem., 1967, v. 45, p. 383.

117. *Rouquerol J., Boivinet P.* In: *Differential Thermal Analysis*, v. 2, New York: Acad. Press, 1972, p. 23.
118. *Calvet E., Gambino N., Michel M.* Bull. Soc. chim. France, 1965, p. 1719.
119. Павлов-Веревкин А. И., Хомяков К. Г. Ж. физ. химии, 1965, т. 39, с. 3108.
120. Иткин В. П., Могутнов Б. М., Шапошников Н. Г. Заводск. лабор., 1978, т. 45, с. 203.
121. Резницкий Л. А., Филиппов С. Е., Холлер В. А. Ж. физ. химии, 1970, т. 44, с. 534.
122. *Mercier J. J.* Therm. Anal., 1978, v. 14, p. 161.
123. *Marano R. T.* Thermochim. Acta, 1978, v. 26, p. 27.
124. Эйттель В. Термохимия силикатов. М.: Стройиздат, 1957, 150 с.
125. *Torgesen D. R., Sahama T. G.* J. Amer. Chem. Soc., 1948, v. 70, p. 2156.
126. *Sahama T. G., Torgesen D. R.* J. Geol. 1949, v. 57, p. 255.
127. *Cauglin J. P.* In: *Experimental Thermochemistry*, v. 2. New York, 1962, p. 293.
128. *Waldbau D. R., Robie R. A.* Z. Kristall, 1971, B, 134, S. 381.
129. *Robie R. A., Hemingway B.* U. S. Geol. Surv., 1972, № 755, p. 32.
130. *Kilday M. V., Prosen E. J.* Research of NBS, 1973, v. 77A, p. 205.
131. Наумов Г. Б., Рыженко Б. Н., Ходаковский И. Л. Справочник термодинамических величин. М.: Атомиздат, 1977.
132. JANAF-Thermochemical Tables. Supplement./Ed. by M. Chase, H. Cornutt. J. Phys. Chem. Ref. Data, 1978, v. 7, p. 793.
133. JANAF-Thermochemical Tables/Ed. by D. Stull, H. Prophet. U. S. Ref. Data Ser., 1971, № 37.
134. Термические константы веществ. Справочник, вып. 1—10/Под ред. В. П. Глушко. М.: ВИНТИИ, 1965—1981.
135. *Robie R. A., Hemingway B., Tisher J.* Geol. Surv. Bull., 1978, № 1452.
136. Топор Н. Д., Киселева И. А., Огородова Л. П. Вестн. МГУ. Химия, 1979, т. 20, с. 171.
137. *Charlu T., Newton R., Kleppa O. J.* Geochim. Cosmochim. Acta, 1978, v. 42, p. 367.
138. *Kleppa O. J.* Proc. of the NATO Advances Study Institute, 1974. London: John Wiley, 1976, p. 369.
139. Казаринова Н. Г., Витинг Л. М., Резницкий Л. А. МГУ. Химия: 1979, т. 17, с. 171.
140. *Navrotsky A.* Ann. Rev. Earth Planet. Sci., 1979, v. 7, p. 93.
141. Топор Н. Д., Киселева И. А., Мельчакова Л. В. Авт. свид. СССР, № 578570 (1977). Бюлл. изобр., 1977, № 40.
142. Скуратов С. М., Колесов В. П., Воробьев А. Ф. Термохимия, ч. 1, 2. М.: Изд-во МГУ, 1964, 1966.
143. *Duffy J. A., Ingram M. D., Sommerville I. D.* J. Chem. Soc., Faraday Trans., I, 1978, v. 74, p. 1410.
144. *Lux H. Z.* Elektrochem., 1939, B, 45, S. 303.
145. *Flood H., Forland T.* Acta Chem. Scand., 1947, v. 1, p. 592.
146. *Маракушев А. А.* Вестн. МГУ: Сер. геологич., 1973, № 5, с. 1.
147. *Yokokawa T., Kleppa O. J.* Inorg. Chem., 1965, v. 4, p. 1806.
148. *Yokokawa T., Kleppa O. J.* Ibid., 1964, v. 3, p. 954.
149. *Geller R. F., Bunting E. N.* J. Research NBS, 1937, v. 18, p. 585.
150. Лепинских Б. М., Есин О. А. Ж. неорган. химии, 1969, т. 6, с. 1223.
151. Торопов Н. А., Барзаковский В. П., Лапин Б. В., Курцева Н. Н. Диаграммы состояния силикатных систем. Л.: Наука, 1969, т. 1.
152. *Holm J., Kleppa O. J.* Inorg. Chem., 1967, v. 6, p. 645.
153. *Kleppa O. J., Yokokawa T.* J. Amer. Chem. Soc., 1964, v. 86, p. 2749.
154. *Navrotsky A., Kleppa O. J.* Inorg. Chem., 1969, v. 8, p. 756.
155. *Navrotsky A., Kleppa O. J.* Ibid., 1967, v. 6, p. 2119.
156. Демидова Н. Г., Резницкий Л. А., Витинг Л. М., Топор Н. Д. Деп. ВИНТИИ, № 4434-77, 1977.
157. *Ostwald T., Kleppa O. J.* Inorg. Chem., 1969, v. 8, p. 78.
158. *Muller F., Kleppa O. J.* Z. anorg. allgem. Chem., 1973, B, 397, S. 171.
159. *Ostwald T., Kleppa O. J.* Inorg. Chem., 1970, v. 9, p. 1395.
160. Ко Н. С., Kleppa O. J. Inorg. Chem., 1970, v. 10, p. 771.
161. Маракушев А. А. Термодинамика метаморфической гидратации минералов. М.: Наука, 1968.
162. Гордиенко П. С. Заводск. лабор., 1973, т. 39, с. 288.
163. *Yokokawa T., Kleppa O. J.* J. Phys. Chem., 1964, v. 68, p. 3246.
164. *Kleppa O. J.* Proc. Brit. Ceram. Soc., 1967, № 8, p. 31.
165. *Holm J., Kleppa O. J.* Inorg. Chem., 1966, v. 5, p. 698.
166. *Holm J., Kleppa O. J.* Amer. Mineral., 1966, v. 51, p. 1608.
167. *Anderson P. A., Kleppa O. J.* Amer. J. Sci., 1969, v. 267, p. 285.
168. *Anderson P. A., Newton R., Kleppa O. J.* Ibid., 1977, v. 277, p. 58.
169. Киселева И. А., Огородова Л. П., Остапенко Г. П., Тимошкива Л. П., Топор Н. Д. Геохимия, 1983, с. 1239.
170. *Weil D. F.* Geochim. Cosmochim. Acta, 1966, v. 30, p. 223.
171. *Richardson S., Gilbert M., Bell P.* Amer. J. Sci., 1969, v. 267, p. 259.
172. *Holdaway M. J.* Ibid., 1977, v. 271, p. 91.
173. Киселева И. А., Огородова Л. П., Топор Н. Д. IX Всесоюз. конф. по калориметрии и химической термодинамике. Распир. тез. докл. Тбилиси, 1982, с. 285.
174. Островский И. А. Изв. АН СССР. Сер. геол., 1971, с. 12.
175. *Navrotsky A., Newton R., Kleppa O. J.* Geochim. Cosmochim. Acta, 1973, v. 37, p. 2497.
176. *Schreyer W., Seifert F.* Amer. J. Sci., 1969, v. 267, p. 371.
177. *Newton R. G.* J. Geol., 1972, v. 80, p. 398.
178. *Newton R. G., Charlu T., Kleppa O. J.* Contrib. Miner. Petrol., 1974, v. 44, p. 295.

179. Charlu T., Newton R., Kleppa O. J. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1975, v. 39, p. 1487.
 180. Shearer J., Kleppa O. J. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1973, v. 35, p. 1073.
 181. Navrotsky A., Kleppa O. J. *J. Amer. Ceram. Soc.*, 1973, v. 56, p. 198.
 182. Navrotsky A., Kleppa O. J. *Inorg. Chem.*, 1966, v. 5, p. 192.
 183. Muller F., Kleppa O. J. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1973, v. 35, p. 2673.
 184. Киселева И. А., Огородова Л. П., Топор Н. Д., Чигарева О. Г. *Геохимия*, 1979, с. 1811.
 185. Киселева И. А., Огородова Л. П., Чигарева О. Г. X Всесоюзн. совещ. по экспериментальной и технической минералогии и петрографии. Киев: Наукова думка, 1981, с. 308.
 186. Киселева И. А., Огородова Л. П., Топор Н. Д. *Вестн. МГУ, Химия*, 1979, т. 20, с. 243.
 187. Киселева И. А., Огородова Л. П., Топор Н. Д., Чигарева О. Г. *Вестн. МГУ, Сер. геол.*, 1981, с. 29.
 188. Киселева И. А., Топор Н. Д. *Геохимия*, 1975, с. 312.
 189. Киселева И. А. Там же, 1976, № 2, с. 189.
 190. Hemingway B., Robie R. R. *J. Res. U. S. Geol. Surv.*, 1973, v. 1, p. 535.
 191. Киселева И. Е., Топор Н. Д. *Геохимия*, 1976, с. 136.
 192. Киселева И. А. Там же, 1976, с. 845.
 193. Топор Н. Д., Киселева И. А., Мельчакова Л. В. VIII Всес. конф. по калориметрии и химической термодинамике. Тез. докл. М., т. 1, 1977, с. 175.
 194. Киселева И. А. *Геохимия*, 1977, с. 705.
 195. Newton R. C., Charlu T. V., Kleppa O. J. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1980, v. 44, p. 933.
 196. Киселева И. А., Огородова Л. П., Топор Н. Д. *Докл. АН СССР*, 1978, т. 243, с. 1277.
 197. Navrotsky A. J. *Inorg. Nucl. Chem.*, 1971, v. 33, p. 4035.
 198. Newton R., Charlu T., Anderson P., Kleppa O. J. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1979, v. 43, p. 55.
 199. Newton R., Charlu T., Kleppa O. J. *Ibid.*, 1977, v. 41, p. 369.
 200. Holland T., Navrotsky A., Newton R. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 1979, v. 69, p. 337.
 201. Holland T., Navrotsky A., Newton R. *Ibid.*, 1980, v. 75, p. 305.
 202. Wood B. J., Kleppa O. J. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1981, v. 45, p. 529.
 203. Ньютон Р. С. В кн.: Проблемы физико-химической петрологии, т. I. М.: Наука, 1979, с. 103.
 204. Chatillon-Collinet C., Kleppa O. J., Newton R. C., Perkins D. *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 1983, v. 47, p. 439.
 205. Navrotsky A., Coons W. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1976, v. 40, p. 1281.
 206. Navrotsky A., Pintchovski F., Akimoto S. *Phys. Earth Planet Interiors*, 1979, v. 19, p. 275.
 207. Said H., Barton J., Castanet R. *Journees calrim. et anal. therm.*, 1979, т. 10, p. 1.
 208. Brousse C., Roges J., Castanet R., Mathieu J.-C. *Mater. Res. Bull.*, 1982, т. 17, p. 125.
 209. Navrotsky A., Hon R., Weil D., Henry D. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1980, v. 44, p. 1409.
 210. Weil D. F., Hon R., Navrotsky A. In: *Physics of Magmatic Processes*/Ed. by R. B. Hargraves. Princeton: Univ. Press, 1980.
 211. Hon R., Henry D., Navrotsky A., Weil D. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1981, v. 45, p. 157.
 212. Richet P., Denielou L., Petitot J. P., Tequi C. J. *étude sels fondus*, La Motte d'Aveillans, 1980. Resumées. Grenoble, 6 p.
 213. Navrotsky A. *Progress in Solid State Chemistry*, 1976, v. 11, part 2, p. 153.
 214. Navrotsky A., Looks D. *Phys. Chem. Miner.*, 1977, v. 1, p. 109.
 215. Навроцкая А. XI съезд Международной минералогической ассоциации. Тез. докл. Новосибирск, 1978, т. 3, с. 77.
 216. Steller G. *Thermochemische Untersuchungen zur Stavon Doppeloxide AXO₃ mit Perovskitstruktur*. Leipzig, 1978.
 217. Navrotsky A. *Phys. Research Letters*, 1980, v. 7, p. 709.
 218. Kleppa O. J., Newton R. C. *Fortsch. Mineral. Spec. Issue. IMM*, 1975, B. 52, S. 3.
 219. Kasper R. D., Halloway J., Navrotsky A. *J. Chem. Thermod.*, 1979, v. 11, p. 13.
 220. Thierry Pl., Chatillon-Collinet C., Mathieu J. C., Regnard J. R. *Phys. Chem. Miner.*, 1981, v. 7, p. 43.
 221. Kother W., Muller F. Z. *anorg. allgem. chem.*, 1978, B. 444, S. 77.
 222. Navrotsky A., Kleppa O. J. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1968, v. 30, p. 479.
 223. Kother W., Muller F. Z. *anorg. allgem. chem.*, 1977, B. 429, S. 91.
 224. Киселева И. А., Огородова Л. П., Топор Н. Д. *Геохимия*, 1980, с. 764.
 225. Navrotsky A., Kleppa O. J. *J. Amer. Ceram. Soc.*, 1967, v. 50, p. 626.
 226. Navrotsky A. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1975, v. 39, p. 819.
 227. Navrotsky A. *J. Solid State Chem.*, 1974, v. 11, p. 10.
 228. Hauck D., Muller F. Z. *anorg. allgem. Chem.*, 1980, B. 466, S. 163.
 229. Steller G., Muller F. *Ibid.*, 1978, B. 442, S. 167.
 230. Кеслер Я. А., Сорокин В. В., Третьяков Ю. Д. Изв. АН СССР. Неорган. матер., 1975 т. 11, с. 1151.
 231. Третьяков Ю. Д., Кеслер Я. А. Деп. ВИНИТИ, № 1010-74, 1974.
 232. Третьяков Ю. Д., Кеслер Я. А. VI Всес. конф. по калориметрии. Тбилиси: Мецниреба, 1973, с. 99.
 233. Кауль А. Р., Кеслер Я. А., Сорокин В. В., Третьяков Ю. Д. В кн.: Физика и химия магнитных полупроводников и диэлектриков. М., 1979, с. 123.
 234. Комм Т. З. Автореф. дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. М.: МГУ, 1977.

235. Третьяков Ю. Д., Розанцев А. В., Кеслер Я. А., Гордеев И. В., Комм Т. З. VII Всесоюзн. конф. по калориметрии. М.: МГУ, 1977, с. 13.
236. Зыган В. Н., Кеслер Я. А., Гордеев И. В., Третьяков Ю. Д. Изв. АН СССР, Неорг. матер., 1978, т. 14, с. 1087.
237. Holm I. L., Kleppa O. J. Acta Chem. Scand., 1966, 20, p. 2568.
238. Казаринова Н. Г., Витине Л. М., Резницкий Л. А. Деп. ВИНИТИ № 3479-75, 1975.
239. Витине Л. М., Резницкий Л. А., Горбовская Г. П. Вестн. МГУ, Химия, 1980, т. 21, с. 169.
240. Navrotsky A. Amer. Mineral., 1975, v. 60, p. 249.
241. Kessler J. A., Tretyakov Yu. D., Gordeev I. V., Alferov V. A. J. Chem. Thermod., 1976, v. 8, p. 101.
242. Лазарев В. М., Супоницкий Ю. Л., Карапетьянц М. Х. Деп. ВИНИТИ, № 2196-76, 1976.
243. Лазарев В. М., Супоницкий Ю. Л., Карапетьянц М. Х. VII Всес. конф. по калориметрии. М., 1977, с. 5.
244. Супоницкий Ю. Л., Лазарев В. М., Карапетьянц М. Х. Ж. физ. химии, 1979, т. 53, с. 3055.
245. Прошина О. П., Майер А. И., Супоницкий Ю. Л., Карапетьянц М. Х. В Всесоюзн. совещание по физико-химическому анализу. М., 1976, с. 75.
246. Карапетьянц М. Х., Прошина О. П., Майер А. И., Супоницкий Ю. Л. III Всесоюзн. совещание по химии и технологиям Мо и В. Орджоникидзе, 1977, с. 47.
247. Карапетьянц М. Х., Лазарев В. М., Супоницкий Ю. Л. Там же, с. 47.
248. Hauck D., Muller F. Z. Phys. Chem., 1979, B. 118, S. 79.
249. Amosse J., Mathieu J. G. Compt. rend., 1974, t. 279C, p. 871.
250. Amosse J., Mathieu J. G. J. Chem. Thermod., 1980, v. 12, p. 683.
251. Papatheodorou G. N. J. Inorg. Nucl. Chem., 1973, v. 35, p. 465.
252. Schuffenecker L., Balesdent D., Houries J. J. Chem. Thermod., 1981, v. 13, p. 849.
253. Третьяков Ю. Д., Кеслер Я. Л., Гордеев И. В. VII Всес. конф. по калориметрии. Расшир. тез. докл., Черноголовка, 1977, с. 10.
254. Navrotsky A. Earth Planet. Sci. Letters, 1973, v. 19, p. 474.
255. Denuville J. L., Gratis D., Chatillon-Collinet C., Mathieu J. C. Compt. rend., 1977, t. 284C, p. 771.
256. Mitsuhashi T., Kleppa O. J. J. Amer. Ceram. Soc., 1979, v. 62, p. 356.
257. Neil I. M., Navrotsky A., Kleppa O. J. Inorg. Chem., 1971, v. 10, p. 2076.
258. Hovis G. L. Thermodynamic Properties of Monoclinic Potassium Feldspar (Ph. Dr. Thesis). Cambridge, M. Howard Univ., 1971.
259. Hovis G. L. In: The Feldspars. Manchester: Manchester Press, 1974, p. 114.
260. Hovis G. L., Waldbaum D. R. Amer. Mineral., 1977, v. 62, p. 680.
261. Holm J. L., Kleppa O. J. Ibid., 1968, v. 53, p. 123.
262. Блинова Г. К., Киселева И. А. Геохимия, 1982, с. 713.
263. Davies P. K., Navrotsky A. J. Solid State Chem., 1981, v. 38, p. 264.
264. Davies P. K., Navrotsky A. J. Electrochem. Soc., 1981, v. 128, p. C370.
265. Киселева И. А., Огородова Л. П., Тобелко К. И. Вестн. МГУ, Химия, 1982, т. 22, с. 37.
266. Navrotsky A. Proc. Conf. Phase Transitions and Their Application in Material Science. New York: Pergamon Press, 1973, p. 383.
267. Souchon A. These doct. Univ. sci. et méd. Grenoble, 1973.
268. Boureau G., Kleppa O. J. J. Chem. Thermod., 1977, v. 9, p. 543.
269. Charlu T. V., Kleppa O. J. Ibid., 1973, v. 5, p. 325.
270. Charlu T. V., Kleppa O. J. High Temp. Sci., 1973, v. 5, p. 260.
271. Charlu T. V., Kleppa O. J. J. Chem. Thermod., 1974, v. 6, p. 1065.
272. Tetot R., Picard C., Gerdanian P. J. Chem. Phys., 1981, v. 75, p. 1365.
273. Boureau G., Gerdanian P. J. Phys. Chem. Solid, 1981, v. 42, p. 749.
274. Inaba H., Navrotsky A., Eyring Le Roy. J. Sol. State Chem., 1981, v. 37, p. 67.
275. Inaba H., Navrotsky A., Eyring Le Roy. Ibid., 1981, v. 37, p. 77.
276. Gerdanian P., Dode M. Compt. rend., 1966, t. 262, p. 796.
277. Gerdanian P. J. Phys. Chem. Solids, 1974, v. 35, p. 163.
278. Chereau P., Dean G., Franco M., Gerdanian P. J. Chem. Thermod., 1977, v. 9, p. 211.
279. Marucco F., Gerdanian P., Dode M. Compt. rend., 1967, t. 265, p. 566.
280. Petit J.-C., Larher Y. J. chim. phys. phys.-chim. biol., 1968, t. 65, p. 1551.
281. Granier B., Coutures J.-P. Compt. rend., 1980, t. C290, p. 275.
282. Кеслер Я. А., Сорокин В. В., Третьяков Ю. Д. Изв. АН СССР. Неорганические материалы, 1975, т. 11, с. 1151.
283. Кулешов И. В., Гордеев И. В., Кеслер Я. А., Третьяков Ю. Д. Там же, 1981, т. 17, с. 183.
284. Bugli G., Abello L., Pannetier G. Bull. Soc. chim. France, 1975, p. 2019.
285. Dantzer P., Kleppa O. J. J. Solid State Chem., 1980, v. 35, p. 34.
286. Dantzer P., Kleppa O. J. J. Chem. Phys., 1980, v. 73, p. 5259.
287. Kleppa O. J., Dantzer P., Melnichak M. E. Ibid., 1974, v. 61, p. 4048.
288. Kleppa O. J., Melnichak M. E., Charlu T. V. J. Chem. Thermodyn., 1973, v. 5, p. 595.
289. Picard C., Kleppa O. J. High Temper. Sci., 1980, v. 12, p. 89.
290. Boureau G., Kleppa O. J., Dantzer P. J. Chem. Phys., 1976, v. 64, p. 5247.
291. Picard C., Kleppa O. J., Boureau G. Ibid., 1978, v. 69, p. 5449.
292. Kleppa O. J., Schamsudin M., Picard C. Ibid., 1979, v. 71, p. 1656.
293. Schamsudin M., Kleppa O. J. Ibid., 1979, v. 71, p. 5154.
294. Phutela R. C., Kleppa O. J. J. Chem. Thermod., 1981, v. 13, p. 755.

295. Phutela R. C., Kleppa O. J. *J. Chem. Phys.*, 1981, v. 75, p. 4095.
 296. Phutela R. C., Kleppa O. J. *J. Chem. Phys.*, 1982, v. 76, p. 1525.
 297. Kleppa O. J., Phutela R. C. *Ibid.*, 1982, v. 76, p. 1106.
 298. Boureau G., Kleppa O. J. *J. Chem. Phys.*, 1976, v. 65, p. 3915.
 299. Винокуров Ю. В., Могутнов Б. М. Ж. физ. химии, 1979, т. 53, с. 2233.
 300. Винокуров Ю. В., Могутнов Б. М. IX Всес. конф. по калориметрии и химической термодинамике. Тбилиси, 1982, с. 62.
 301. Murray J. J., Post M. L., Taylor J. B. *J. Less-Common Metals*, 1980, v. 73, p. 33.
 302. Савченкова А. П., Сиротина Р. А., Беляева И. Ф., Вербецкий В. Н., Семененко К. Н. IX Всесоюзн. конф. по калориметрии и химической термодинамике. Тбилиси, 1982, с. 59.
 303. Calvet E., Elegant L., Saint-Chamant H. *Bull. Soc. chim. France*, 1965, p. 1702.
 304. Thomas G., Soustelle M. *J. chim. phys. phys-chim. biol.*, 1972, t. 69, p. 1770.
 305. Bousquet J., Vermonde P. *Bull. soc. chim. France*, 1966, p. 1552.
 306. Brown D., Lalage S., Connor J., Skinner H. A. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1, 1975, v. 71, p. 689.
 307. Skinner H. A., Virmani I. *Rev. Roum. de Chimie*, 1972, t. 17, p. 467.
 308. Connor J. A., Skinner H. A., Virmani Y. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I*, 1972, v. 68, p. 1754.
 309. Connor J. A., Skinner H. A., Virmani Y. Preprint University of Manchester. Manchester, M136Ph, 1973, p. 18.
 310. Fouque Y., Bros J. P., Gaune-Escard M., Szczepanick W., Bogacz A. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1980, v. 42, p. 257.
 311. Колотыркин В. И., Кеслер Я. А., Метлин Ю. Г., Гордеев И. В., Третьяков Ю. Д. Изв. АН СССР. Неорг. материалы, 1980, т. 16, с. 1308.
 312. Papatheodorou G. N., Kleppa O. J. *Inorg. Chem.*, 1970, v. 9, p. 406.
 313. Ильяшева И. Л. Изв. АН СССР. Неорг. материалы, 1981, т. 17, с. 228.
 314. Bugli G., Abello L., Pannetier G. *Bull. Soc. chim. France*, 1972, p. 497.
 315. Ткаченко В. И., Ворошилов Ю. В., Костиков И. В., Фанти А. М. Докл. АН УССР, 1980, Б, с. 65.
 316. Kleppa O. J., Hong K. C. *J. Chem. Thermod.*, 1978, v. 10, p. 243.
 317. Hong K. C., Kleppa O. J. *Ibid.*, 1978, v. 10, p. 797.
 318. Kleppa O. J., Hersh L. S. *J. Chem. Phys.*, 1961, v. 34, p. 351.
 319. Kleppa O. J., Meschel S. V. *J. Phys. Chem.*, 1963, v. 67, p. 668.
 320. Kleppa O. J., Hersh L. S. *Disc. Faraday Soc.*, 1961, p. 99.
 321. Kleppa O. J. *J. Phys. Chem.*, 1962, v. 66, p. 1668.
 322. Gaune-Escard M., Douges M. Y. *Compt. rend.*, 1971, t. 272C, p. 887.
 323. Kleppa O. J., Hersh L. S. *J. Chem. Phys.*, 1962, v. 36, p. 544.
 324. Meschel S. V., Kleppa O. J. *Ibid.*, 1968, v. 48, p. 5146.
 325. Reiss H., Katz I., Kleppa O. J. *Ibid.*, 1962, v. 36, p. 144.
 326. Gaune-Escard M., Mathieu J.-C., Desre P., Doucet Y. *J. chim. phys. phys.-chim. biol.*, 1973, t. 70, p. 1666.
 327. Kleppa O. J., Hersh L. S., Toguri J. M. *Acta Chem. Scand.*, 1963, v. 17, p. 2681.
 328. Gaune P., Fouque Y., Gaune-Escard M. *Ibid.*, 1981, t. 78, p. 621.
 329. McCarty F. G., Kleppa O. J. *J. Phys. Chem.*, 1964, v. 68, p. 3846.
 330. Hersh L. S., Kleppa O. J. *J. Chem. Phys.*, 1965, v. 42, p. 1309.
 331. Hersh L. S., Navrotsky A., Kleppa O. J. *Ibid.*, 1965, v. 42, p. 3752.
 332. Papatheodorou G. N., Kleppa O. J. *Inorg. Chem.*, 1971, v. 10, p. 872.
 333. Dantzer P., Kleppa O. J. *J. chim. phys. phys.-chim. biol.*, 1974, t. 71, p. 216.
 334. Papatheodorou G. N., Kleppa O. J. *Z. anorg. allgem. Chem.*, 1973, B. 401, S. 132.
 335. Papatheodorou G. N., Kleppa O. J. *J. Chem. Phys.*, 1967, v. 47, p. 2014.
 336. Papatheodorou G. N., Kleppa O. J. *Ibid.*, 1969, v. 51, p. 4624.
 337. Kleppa O. J., McCarty F. *Ibid.*, 1966, v. 45, p. 1249.
 338. Papatheodorou G. N., Kleppa O. J. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1970, v. 32, p. 889.
 339. Melnichak M. F., Kleppa O. J. *J. Chem. Phys.*, 1970, v. 52, p. 1704.
 340. Meschel S. V., Kleppa O. J. *J. Phys. Chem.*, 1964, v. 68, p. 3840.
 341. Meschel S. V., Kleppa O. J. *J. Chem. Phys.*, 1965, v. 43, p. 4160.
 342. Aghai-Khafri H., Bros J.-P., Gaune-Escard M. *Rev. Intern. hautes temp. et refract.*, 1974, t. 11, p. 199.
 343. Holm I. L., Kleppa O. J. *Ibid.*, 1968, 49, p. 2425.
 344. Holm I. L., Kleppa O. J. *Inorg. Chem.*, 1969, v. 8, p. 207.
 345. Holm I. L. *Electrochim. Acta*, 1966, v. 11, p. 351.
 346. Kleppa O. J., Hong K. C. *J. Phys. Chem.*, 1974, v. 78, p. 1478.
 347. Wakihara M., Kleppa O. J. *High Temp. Sci.*, 1977, v. 9, p. 35.
 348. Hong K. C., Kleppa O. J. *J. Phys. Chem.*, 1978, v. 82, p. 1596.
 349. Ichinose J., Oshida T., Maekawa T., Yokokawa T. *J. Chem. Thermodyn.*, 1980, v. 12, p. 567.
 350. Kleppa O. J., Wakihara M. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1976, v. 38, p. 715.
 351. Hong K. C., Kleppa O. J. *High Temp. Sci.*, 1976, v. 8, p. 299.
 352. Hong K. C., Kleppa O. J. *J. Phys. Chem.*, 1978, v. 82, p. 176.
 353. Kleppa O. J., Melnichak M. E. IV Conf. int. thermodynamique chimie, t. 3, Montpellier, 1975, p. 148.
 354. Andersen B. K., Kleppa O. J. *Acta Chem. Scand.*, 1976, v. A30, p. 751.
 355. Ostvald T., Kleppa O. J. *Ibid.*, 1971, v. A25, p. 910.
 356. Lukas W., Gaune-Escard M. *J. Less-Common Metals*, 1983, v. 90, p. 17.
 357. Andersen B. K., Kleppa O. J. *Ibid.*, 1978, v. A32, p. 595.

358. Sato S., Kleppa O. J. High Temp. Sci., 1978, v. 10, p. 85.
359. Yokokawa T., Kleppa O. J., Nachtrieb N. H. J. Chem. Phys., 1979, v. 71, p. 4099.
360. Yokokawa H., Kleppa O. J. Ibid., 1982, v. 76, p. 5574.
361. Hatem G., Gauze-Escard M. Journées études sels fondus, La Motte d'Aveillans, (Résumées). Grenobl, 1980.
362. Kleppa O. J. In: Thermodynamics, t. 1. Vienna: IAEA, 1966, p. 383.
363. Marchidan D. I. In: International Review of Science. Physical Chemistry, Ser. II v. 10. Thermochemistry and Thermodynamics/Ed. by H. A. Skinner, London: Butterworths, 1975.
364. Emons H. H. Ext. Abstr. IV Conf. Socialistic Countries Molten Salt Chemistry and Electrochemistry. Balatonfured, 1981, s. 1, s. a. 16.
365. Кириллин В. А., Шейндин А. Е. Исследование термодинамических свойств вещества. М.: Госэнергоиздат, 1963.
366. Douglas T. B., King E. G. In: Experimental Thermodynamics, v. 1/Ed. by J. P. McCullagh, D. W. Scott. London: Butterworths, 1966, p. 294.
367. Ditmars D. A., Douglas T. B. J. Research NBS, 1971, v. 75A, p. 401.
368. Andrew O., Douglas T. Ibid., 1963, v. 67A, p. 325.
369. Резницкий Л. А. В кн.: Химическая термодинамика и равновесие. Итоги науки и техники. М.: Наука, 1978, с. 43.
370. Marchidan M. Studii si Cerecet. Chimie Acad. RPR, 1969, v. 17, p. 14.
371. Топор Н. Д., Киселева И. А., Мельчакова Л. В. Геохимия, 1972, с. 338.
372. Мельчакова Л. В., Топор Н. Д., Киселева И. А. В кн.: Новые методы исследования минералов и горных пород. М.: МГУ, Изд. МГУ, 1973, с. 63.
373. Лазарев В. М. Автореф. дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. М.: МХТИ, 1977.
374. Прошина О. П. Автореф. дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. М.: МХТИ, 1977.
375. Дюнин А. Г., Лазарев В. М., Майер А. И., Воробьев А. Ф. Деп. ВИНТИ 31.03.83, № 1640-83 Деп.
376. Стоппе А. Г., Супоницкий Ю. Л., Воробьев А. Ф., Карапетянц М. Х. VIII Всесоюзн. конф. по калориметрии и химической термодинамике. Иваново, 1979, с. 401.
377. Storre A. G., Suponitski Yu. L. VI Int. Conf. on Thermodynamics. GDR, Merseburg, 1980, p. 34.
378. Кеслер Я. А. Автореф. дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. М.: МГУ, 1974.
379. Кеслер Я. А., Сорокин В. В., Третьяков Ю. Д., Щелкотунов В. А. Изв. АН СССР. Неорг. материалы, 1976, т. 12, с. 1607.
380. Третьяков Ю. Д., Кеслер Я. А., Гордеев И. В., Алферов В. А. VI Всес. конф. по калориметрии. Тбилиси: Мецниреба, 1973, с. 106.
381. Киселева И. А., Топор Н. Д. XI Съезд Международной Минералогической Ассоциации. Новосибирск, 1978. Тез. докл., 1978, т. 11, с. 37.
382. Киселева И. А., Топор Н. Д., Мельчакова Л. В., Геохимия, 1972, с. 1372.
383. Мельчакова Л. В., Топор Н. Д. Вестн. МГУ. Сер. геол., 1973, с. 102.
384. Киселева И. А., Топор Н. Д. Геохимия, 1973, с. 1547.
385. Киселева И. А., Топор Н. Д., Андреенко Э. Д. Там же, 1974, с. 543.
386. Агафонов В. М., Семенов Ю. В., Малико С. В., Ходаковский И. Л. Там же, 1977, с. 1825.
387. Каримов С. К. Изв. АН СССР. Неорг. матер., 1981, т. 17, с. 596.
388. Derrington C., Navrotsky A., O'Keefe M. Solid State Comptins., 1976, v. 18, p. 47.
389. Киселева И. А., Топор Н. Д., Мельчакова Л. В. Изв. АН СССР. Неорг. матер., 1973, т. 9, с. 494.
390. Kolotyrkin V. I., Kesler I. A., Shelkotunov V. A., Gordyev I. V., Mettin Yu. G., Tretyakov Yu. D. Thermochim. Acta, 1981, v. 43, p. 27.
391. Sharples J., Navrotsky A. J. Solid State Chem., 1975, v. 12, p. 122.
392. Morgan G., Legendre B., Souleau C. Ann. chim. (France), 1982, t. 7, p. 301.
393. Киселева И. А., Шваров Ю. В. Геохимия, 1973, с. 1711.
394. Charlu T. V., Kleppa O. J. J. Chem. Thermod., 1971, v. 3, p. 697.
395. Charlu T. V., Newton R. C., Kleppa O. J. Geochim. Cosmochim. Acta, 1981, v. 45, p. 1609.
396. Navrotsky A., Jamieson J., Kleppa O. J. J. Science, 1967, v. 158, p. 388.
397. Malaspina L., Gigli R., Bardi G. Rev. Intern. hautes temp. refract., 1972, t. 9, p. 131.
398. Malaspina L., Gigli R., Picente C. Ibid., 1971, t. 8, p. 211.
399. Malaspina L., Gigli R., Bardi G. J. Chem. Thermod., 1971, v. 3, p. 827.
400. Киселева И. А., Огородова Л. П., Ходаковский И. Л. Геохимия, 1980, с. 1123.
401. Семенов Ю. В., Малико С. В., Ходаковский И. Л. В Всесоюзн. совещ. «Химия кислородсодержащих соединений бора». Тезисы докл. Рига, 1981, с. 126.
402. Kleppa O. J., McCarty F. G. J. Chem. Eng. Dat, 1963, v. 8, p. 331.
403. Демидова Н. Г. Автореферат дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. М.: МГУ, 1978.
404. Hlabse T., Kleppa O. J. Amer. Mineral., 1968, v. 53, p. 1281.
405. Roges J., Marucco J. F., Castanet R., Mathieu J. C. Ann. chim. (France), 1982, t. 7, p. 63.
406. Семенов Ю. В. IX Всесоюзн. конф. по калориметрии и химической термодинамике. Тбилиси: 1982. Расшир. тез. докл. Тбилиси, 1982, с. 77.
407. Barton M. D., Haselton H. T., Hemingway B. S., Kleppa O. J., Rogie R. A. Amer. Miner., 1982, v. 67, p. 350.
408. Navrotsky A. J. Inorg. Nucl. Chem., 1971, v. 33, p. 1119.
409. Kleppa O. J., Clarke B., Hersh L. S. J. Chem. Phys., 1961, v. 35, p. 175.
410. Picard C., Gerdanian P. J. Nucl. Mater., 1981, v. 99, p. 184.

411. *Satohiro T.* *Thermochim. Acta* 1983, v. 61, p. 147.
412. *Topor H. D., Огородова Л. П.* Тр. VIII Всесоюзн. конф. по термическому анализу. Куйбышев. 1983, с. 44.
413. *Гомозов П. А., Засыпалов Ю. В., Могутнов Б. М.* В сб.: Проблемы калориметрии и химической термодинамики. Докл. X Всесоюzn. конф. Черноголовка. 1984, т. 1, ч. 1, с. 170.
414. *Дюнин А. Г., Лазарев В. М., Воробьев А. Ф.* Ж. физ. химии, 1983, т. 57, с. 2095.
415. *Дюнин А. Г.* Автореф. дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. М.: МХТИ, 1983.
416. *Дюнин А. Г., Лазарев В. М., Звездина И. М.* В сб.: Проблемы калориметрии и химической термодинамики. Докл. X Всесоюзн. конф. Черноголовка. 1984, т. 1, ч. 1, с. 184.
417. *Kleppa O. J., Sato S.* J. Chem. Thermod., 1982, v. 14, p. 133.
418. *Lukas W., Gauhe-Escar M.* Ibid., 1982, v. 14, p. 593.
419. *Чешницкий С. М., Кеслер Я. А., Фотиев А. А.* В сб.: Проблемы калориметрии и химической термодинамики. Докл. X Всесоюзн. конф. Черноголовка. 1984, т. 1, ч. 1, с. 164.
420. *Ландия Н. А., Лежава Н. Г., Хуцишвили Д. И., Павленишвили Т. А., Царахов М. С.* Там же, 1984, т. 1, ч. 1, с. 167.
421. *Киселева И. А., Мельчакова Л. В., Огородова Л. П., Топор Н. Д.* Там же, 1984, т. 2, с. 132.
422. *Киселева И. А., Огородова Л. П.* Геохимия, 1983, с. 1745.
423. *Киселева И. А., Огородова Л. П., Мельчакова Л. В., Топор Н. Д.* Всесоюзн. симп. Современные техника и методы экспериментальной минералогии. Тез. докл. Черноголовка, 1983, с. 97.

МГУ им. М. В. Ломоносова, геологический
факультет; МХТИ им. Д. И. Менделеева,
Москва