

УДК541.5:54-134.169

Г. И. НОВИКОВ

К ВОПРОСУ О ВОДОРОДНЫХ СВЯЗЯХ В СЕМЕЙСТВЕ МЕТАН,
АММИАК, ВОДА И ФТОРИД ВОДОРОДА

Ранее [1, 2] нами было проведено обсуждение хорошо известного явления полимеризации фтористого водорода и почти не изученного — полимеризации молекул воды в свете тенденции образования водородных связей. Однако известно, что к этим соединениям примыкают водородные соединения и других соседних по Периодической системе элементов — азота и углерода, причем в плеяде CH_4 , NH_3 , H_2O , HF энергия водородной связи нарастает от величины близкой к нулю (CH_4), до десятков килоджоулей в жидкой и парообразной HF , конкурируя с энергией конституционных связей. Главными причинами такой последовательности являются, как известно, увеличение заряда ядер и числа неподеленных электронных пар, а также уменьшение числа конституционно связанных атомов водорода. Увеличение прочности водородных связей проявляется также в возрастающей тенденции к полимеризации, которая в наибольшей степени проявляется у фтороводорода и очень слабо у воды (средняя молекулярная масса водяного пара в нормальной точке кипения определена равной 18,64 [3] что, по-видимому, завышено) и как будто бы отсутствует у парообразных NH_3 и CH_4 . Однако хорошо известны и другие качественные показатели такой тенденции в жидком и твердом состояниях — аномалия температур кипения и плавления H_2O , NH_3 и HF , клатратные свойства льда и др.

С этих позиций интересно рассмотреть формализованный процесс сублимации кристаллических соединений этого ряда в мономерный пар $[\Delta H_{\text{X}}]_{\text{кр}} = (\Delta H_{\text{X}}) \Delta H_{\text{f}(\text{n})}^0 - \Delta H_{\text{f}(\text{кр})}^0 = \Delta H_{\text{субл}}^0$, энергия которого в значительной степени характеризует разрыв водородных связей в молекулярных кристаллах (кДж/моль)

$$[\text{CH}_4] (-74,9 + 84,4) = 9,5,$$

$$[\text{NH}_3] (-46,2 + 75,2) = 29,$$

$$[\text{H}_2\text{O}] (-241,8 + 291,9) = 50,$$

$$[\text{HF}] (-268,6 + 308,6) = 40,$$

как это следует из данных табл. 1 [2, 3]

Т а б л и ц а 1. Распределение энергии водородных связей ($E_{\text{в.с}}$) по видам взаимодействий в молекулярных кристаллах NH_3 , H_2O и HF (кДж/моль)

Соединение	$\Delta H_{\text{субл}}^0 = E_{\text{в.с}} + E_{\text{д}} + E_{\text{д}}$	$E_{\text{к}}$ — ориентационная	$E_{\text{д}}$ — индукционная	$E_{\text{д}}$ — дисперсионная	L — число водородных связей	$E_{\text{в.с}} = E_{\text{в.с}}/L$ энергия единичных водородных связей
CH_4	9,5	0	~ 0,5	9	0	0
NH_3	29	17	3	9	~ 1,7	10
H_2O	50	40	2	8	2	20
HF	40	30	2	8	1	30

Из этой таблицы видно, что основной вклад в энергию водородных связей дает ориентационное взаимодействие, $E_{\text{к}}$, а индукционное и дисперсионное, не являясь валентным, оказывает лишь дополнительное сопротивление выходу молекул в газовую фазу и участвуя в формировании теплоты плавления кристаллов. Поэтому, разделив $E_{\text{к}}$ на число

единичных водородных связей каждого вида молекул L (6 и 7 столбцы табл. 1), получаем значения $E_{в.с.}$ в кристаллических формах.

Считается общепринятой модель линейных полимеров $(HF)_n$ с чередованием конституционной и водородной связей и потому для каждого фрагмента HF в полимерах принимается $L = 1$ и $E_{в.с.} = E_k/L = 30$ кДж/моль.

Квадрупольная молекула воды может образовывать в алмазоподобных кристаллах льда 4 водородные связи, т. е. для H_2O , как фрагмента полимера $L = 2$, $E_{в.с.} = E_k/L = 40/2 = 20$ кДж/моль (табл. 1).

В молекулах NH_3 каждый атом азота имеет 1 неподеленную электронную пару, и 3 атома водорода и можно предположить, что в этих молекулах могут появиться дополнительные возможности для усиления водородных связей, т. е. $2 > L \geq 1$. Если проследить последовательность значений $E_{в.с.}$ в ряду CH_4 ($E_{в.с.} \approx 0$), NH_3 ($E_{в.с.} = ?$), H_2O ($E_{в.с.} = 20$) и HF ($E_{в.с.} = 30$ кДж), то ожидаемая линейность этого хода приводит к коррелятивному значению $E_{в.с.}$ (NH_3) = 10 кДж, т. е. L для NH_3 можно принять равным 1,7 ($E_k/L = 10$ кДж).

Таблица 2. Результаты уточненных и дополненных оценок значений $\Delta H_{f,298}^0/n$ (кДж/моль)

и $S_{f,298}^0/n$ (Дж/моль · К) (n — степень полимеризации) парообразных полимерных форм CH_4 , NH_3 , H_2O и HF

CH_4	$\frac{\Delta H_{f,298}^0}{n}$	$\frac{S_{298}^0}{n}$	NH_3	$\frac{\Delta H_{f,298}^0}{n}$	$\frac{S_{298}^0}{n}$
$CH_4(n)$	74,9	186,2	$NH_3(n)$	46,2	192,5
$\frac{1}{2}(CH_4)_2$	74,9	150	$\frac{1}{2}N_2H_6$	51,0	144
$\frac{1}{3}(CH_4)_3$	74,9	134	$\frac{1}{3}N_3H_9$	52,0	127
$\frac{1}{4}(CH_4)_4$	74,9	129	$\frac{1}{4}N_4H_{12}$	53,0	120
$\frac{1}{5}(CH_4)_5$	76	125	$\frac{1}{5}N_5H_{15}$	57,0	102
$CH_4(ж)$	83,4	109,8	$NH_3(ж)$	69,5	95,1
$CH_4(кр)$	84,4	99,4	$NH_3(кр.)$	75,2	66,2
$r_{на}^0$ С	-182,5	$d_{(ж)}(-170^0 \text{ С}) =$	$r_{на}^0$ С	-77,8	$d_{(-78^0 \text{ С})} =$
$r_{кум.}^0$ С	-161,5	$= 0,43 \left(\frac{e}{\text{СМ}^3} \right)$	$r_{кум.}^0$ С	-33,5	$= 0,81 \left(\frac{e}{\text{СМ}^3} \right)$
H_2O	$\frac{\Delta H_{f,298}^0}{n}$	$\frac{S_{298}^0}{n}$	HF	$\frac{\Delta H_{f,298}^0}{n}$	$\frac{S_{298}^0}{n}$
$H_2O(n)$	241,8	188,7	HF(п.)	268,6	173,5
$\frac{1}{2}H_4O_2$	252,0	129	$\frac{1}{2}H_2F_2$	283,0	115
$\frac{1}{3}H_6O_3$	255,0	110	$\frac{1}{3}H_3F_3$	293,0	97
$\frac{1}{4}H_8O_4$	257,0	100	$\frac{1}{4}H_4F_4$	294,0	87
$\frac{1}{5}H_{10}O_5$	261,0	94	$\frac{1}{6}H_6F_6$	299,0	67
$H_2O(ж)$	285,8	70,0	HF(ж)	304,0	57,0
$H_2O(кр)$	291,9	44,0	HF(кр.)	308,6	35,0
$r_{на}^0$ С	0	$d_{(кр.)}(0^0 \text{ С}) =$	$r_{на}^0$ С	-83	$d_{(ж)}(-170^0 \text{ С}) =$
$r_{кум.}^0$ С	100	$= 0,94 \left(\frac{e}{\text{СМ}^3} \right)$	$r_{кум.}^0$ С	33,2	$= 0,98 \left(\frac{e}{\text{СМ}^3} \right)$

В молекулах и конденсированных формах CH_4 значения энергии ориентационного взаимодействия в первом приближении можно считать нулевым, т. е. $E_{в.с.} = 0$.

С учетом изложенного нами была уточнена и дополнена графическая корреляция значений $\Delta H_{f,298}^0$ и S_{298}^0 полимерных паробразных форм CH_4 , NH_3 , H_2O и HF [1, 2, 4, 5], приведенных в табл. 2.

Если использовать приведенные в табл. 2 значения $\frac{\Delta H_{f,298}^0}{n}$ для H_2O , то в результате расчета получится, что при температуре кипения ($t = 100^\circ\text{C}$, $P = 1$ атм.) в насыщенном паре будет примерно 0,5 мм рт. ст. димерных молекул (H_4O_2), около 10^{-4} мм рт. ст. тримерных и около 10^{-7} мм рт. ст. тетрамерных молекул. Упомянутое выше [3] содержание димерных молекул (около 3,5%, т. е. 27 мм рт. ст.), по-видимому, завышено, что можно объяснить трудностями надежного определения плотности насыщенного пара воды.

В насыщенном NH_3 (при $-33,5^\circ\text{C}$ и $P = 1$ атм.) и HF (при $+33^\circ\text{C}$ и $P = 1$ атм.) парциальное давление димера — около 0,7 мм рт. ст. Однако пар HF при этом содержит около 0,97 атм. гексамера.

В насыщенном паре CH_4 (при $-161,5^\circ\text{C}$ и $P = 1$ атм.) парциальное давление димера ожидается не более 0,08 мм рт. ст., что может быть объяснено дисперсионными силами, поскольку $E_{в.с.} = 0$.

Остановимся подробнее на графиках корреляционной взаимосвязи $\frac{\Delta H_{f,298}^0}{n} = f\left(\frac{1}{n}\right)$

(рис. 1) и $\frac{S_{298}^0}{n} = f\left(\frac{1}{n}\right)$ (рис. 2).

Из рис. 1 видно, что первоначально пологий ход корреляционных кривых на участках от $n = 1$ до $n = 5 \div 6$ соответствует линейной полимеризации, возможно, вплоть до образования замкнутых, кольцеобразных полимеров. В области же где можно ожидать более высоких степеней полимеризации неминуем крутой «срыв» корреляционных кривых обязательный для попадания их в точки, соответствующие кристаллическому состоянию ($\Delta H_{f,298}^0$ кристаллов). Такой «срыв» мож-

но объяснить тем, что циклическим полимерам энергетически выгоднее с участием E_d и E_l (см. табл. 1) дальнейшая полимеризация «блоками», с образованием конденсированных пространственных структур. Графически на рис. 1, такой «срыв» представлен на полимерах $(\text{NH}_3)_5$ и $(\text{H}_2\text{O})_5$, в которых валентные углы (участки В, С) $\text{H}-\text{O}-\text{H}$ ($104,3^\circ$) и $\text{H}-\text{N}-\text{H}$ ($107,4^\circ$) близки к требуемым по условиям частичной sp^3 -гибридизации орбиталей при условии, что по форме такие полимеры могут быть почти плоскими (в равностороннем пятиугольнике угол близок к 108°). Такой же «срыв» неизбежен и для молекул CH_4 , которые из-за практического отсутствия водородных связей не полимеризуются в газовой фазе (ΔH° полимеризации приняты равными нулю), но энергия E_d и E_l (табл. 1) обеспечивает конденсацию и кристаллизацию. На рис. 1 упомянутый «срыв» графически реализован в виде прямых проведенных между точками для паробразного пентамера и кристаллического состояния (участки ВС). На том же рис. 1 через точки (ж), которым соответ-

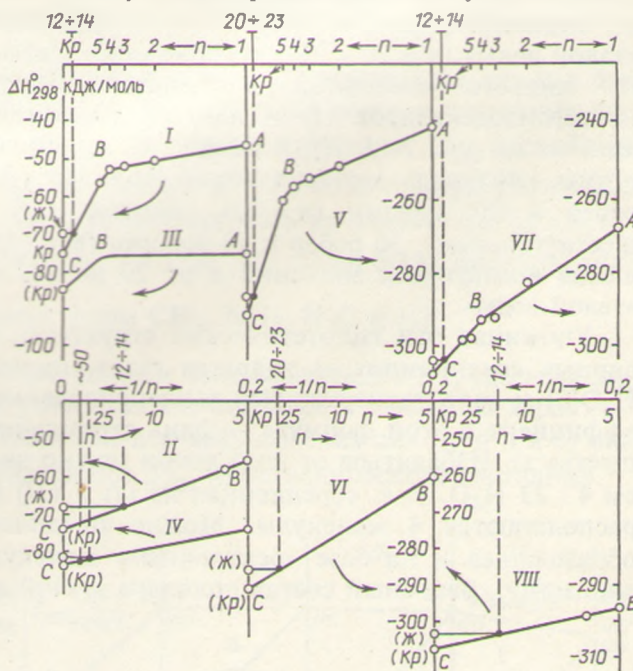


Рис. 1. Корреляционная взаимосвязь значений $\Delta H_{f,298}^0$ мономеров (А), кристаллических (С) и жидких, а также полимерных паробразных CH_4 (II, III), NH_3 (I, II), H_2O (V, VI) и HF (VII, VIII) со значениями $1/n$ (n — степень полимеризации) в интервале от 0 (крист.) до 1 (пар. мономер)

вуют значения $\Delta H_{f,298}^0$ жидкого состояния каждого из рассматриваемых веществ (CH_4 , NH_3 , H_2O , HF), проведены горизонтальные линии до пересечения с корреляционными кривыми на участках (BC). Этим точкам пересечения соответствуют степени полимеризации жидкостей для H_2O $n \approx 20 \div 25$, для NH_3 и HF — $n \approx (12 \div 14)$ и для CH_4 — $n \approx 50$. Последнее удивительно, так как известно, что CH_4 ни в паровой фазе, ни в жидкой не может быть полимеризован. Объяснить этот результат можно следующим образом.

Согласно используемой модели кристаллическому состоянию форм соответствует $1/n = 0$ или $n = \infty$. Поэтому жидкому (расплавленному) состоянию должно соответствовать $n \ll \infty$. Если данное вещество в жидком состоянии полимеризовано, то принятая модель дает значения n имеющие реальный смысл. Например, расчет, подобный изложенному, для жидкой серы дает $n \approx 50$, что для нее вполне реально, а для жидкого оксида NO_2 $n \approx 5$, что также представляется правдоподобным. И аналогичных примеров можно привести много. Возвращаясь к рассматриваемой диаграмме (рис. 1) для CH_4 (III, IV) следует, по-видимому, интерпретировать приведенный выше результат указанием не на конкретную степень полимеризации, а на множество слабых, ван-дер-ваальсовских, взаимодействий, т. е. как результат издержек модели в ее предельном варианте использования.

Для жидких NH_3 и HF (см. рис. 1, кривые I, II и VII, VIII, участки BC), полученные значения $n = 12 \div 14$ не вызывают возражений, так как молекулы этих соединений характеризуются близким числом водородных связей, а для HF высокая полимеризация в парах и жидком состоянии хорошо известна и изучена.

На сходство указывают также близкие по значениям аномалии температур плавления и кипения NH_3 и HF , которые сравнительно мало различаются между собой, но сильно отличаются от аналогичных характеристик воды. Так, например, по температуре плавления аммиак ($-77,8^\circ\text{C}$) обладает даже большей структурной аномалией, чем HF (т. пл. -83°C). Все это, хотя и косвенно, но усиливает высказанное предположение о достаточном сходстве свойств NH_3 и HF , объясняющем приблизительно одинаковую и достаточно высокую ($n \approx 10 \div 14$) степень полимеризации, не только жидкого HF (при -83°C), но и жидкого NH_3 (при $-77,8^\circ\text{C}$), хотя полимеры NH_3 и менее прочны из-за существенно более слабых водородных связей.

Переходя к воде, обращает на себя внимание очень высокая степень полимеризации «талой воды» ($n \approx 20 \div 25$), которая может быть объяснена [6] образованием при переходе от жидкого состояния к кристаллическому полиэдрических форм полимеров-пентагондodeкаэдров (I) и пентагондodeкагексагондиэдров (II), схематически изображенных на рис. 2 (I, II), в каждой из вершин которых предположительно располагаются атомы кислорода молекул воды. Полиэдр (I) состоит из 12 пятиугольных граней, 30 ребер и 20 вершин ($n \approx 20$), полиэдр (II) состоит из 14 граней (12 пяти-, и 2 шестиугольных), 36 ребер и 24 вершины ($n \approx 24$). Из полиэдров (I) и (II) легко получается любая композиция значений n от 20 до 24, характеризующая молекулярную структуру «талой воды».

Упомянув эти гипотетические структуры, следует вспомнить об известных молекулярных соединениях — гидратах газов, имеющих в своем большинстве состав $x \cdot 5,75 \text{H}_2\text{O}$ [6] и характеризующихся вышеприведенной полиэдрической формой. Дробный коэффициент в этой формуле — дань стремления к упрощению (из расчета на 1 моль вещества x). Избавиться от этой дроби можно введя коэффициент 4. В этом случае получаем $4 \cdot 23 \text{H}_2\text{O}$, т. е. усредненная из (I) и (II) (рис. 2) форма полиэдра, внутри которого располагаются 4 молекулы. Можно предположить, что подобное соединение может образоваться и на базе «осколочных» молекул воды, т. е. $4 \text{H}_2\text{O} \cdot 23 \text{H}_2\text{O}$ — это, по-видимому, разумный состав полиэдра «талой воды», а лед в рамках этой модели должен

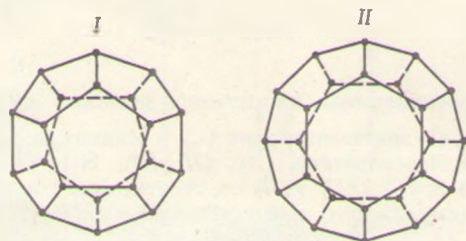


Рис. 2. Схема структурных ячеек «талой воды» по аналогии с клатратными формами «газовых гидратов»: I — пентагондodeкаэдр — 20 вершин; II — пентагондodeкагексагондиэдр — 24 вершины

характеризоваться «пустотелой» (при $P = 1$ атм.) формой полиэдра с молекулярной массой $M_L = 23 \cdot 18 = 103,5$. «Талой воде» по этой модели должна соответствовать молекулярная масса $M_W = (1 + 5,75)18 = 121,5$, что отвечает предельной емкости клатратного полиэдра при стандартных условиях.

Реальной же емкости будет отвечать молекулярная масса M'_W , которую можно вычислить из соотношения

$$\frac{\rho_{\text{воды}}}{\rho_{\text{льда}}} = \frac{1}{0,94} = \frac{M'_W}{M_L} = \frac{M'_W}{103,5},$$

откуда $M'_W = \frac{103,5}{0,94} = 110,1$.

В этом случае клатратной структуре «талой воды» будет соответствовать «степень заполнения» «осколочными» молекулами воды, равная $\frac{110,1 - 103,5}{18} = 0,37$, а это означает, что некоторая равновесная клатратная форма «талой воды» при $P = 1$ атм. и $T = 273$ К, возможно, имеет состав $[0,37 \text{ H}_2\text{O}] \cdot [5,75 \text{ H}_2\text{O}]$. Из этого следует, что каждый полиэдр «талой воды» может содержать в среднем примерно 1,5 молекулы «осколочной» воды, т. е. $[1,5 \text{ H}_2\text{O}] ([23 \text{ H}_2\text{O}])$.

По-видимому, возможно и дальнейшее заполнение клатратных полиэдров «талой воды», а также полиэдров льда, но только в результате существенного увеличения давления. В литературе [6] отмечается, что при высоких давлениях, вплоть до 25000 атм., получены многочисленные модификации льда с плотностью до $1,5 \frac{\text{г}}{\text{см}^3}$, что в модельном плане может соответствовать клатратной форме $[14 \text{ H}_2\text{O}] \cdot [23 \text{ H}_2\text{O}]$, хотя при таком глубоком отклонении от стандартных условий модель вряд ли можно считать применимой.

Рассмотрим график коррелятивной взаимосвязи $\frac{S_{298}^0}{n} = f\left(\frac{1}{n}\right)$, представленный на рис. 3. Эта корреляция наиболее произвольна, так как экспериментальные данные для значений энтропий полимерных форм отсутствуют даже в случае хорошо известных полимерных молекул $(\text{HF})_n$. Однако, взяв за основу табличные значения S_{298}^0 парообразных, жидких и кристаллических форм CH_4 , NH_3 , H_2O и HF , и используя некоторые простые закономерности, изложенные в [1, 2], а также опираясь на значения S_{298}^0 поступательного движения молекул (уравнение Закура—Тетрода [4]), нами были оценены значения $\frac{S_{298}^0}{n}$ всех рассматриваемых полимерных форм CH_4 , NH_3 , H_2O и HF .

Из графика (рис. 3) видно, что при увеличении степени полимеризации, $n \geq 1$, удельная энтропия парообразных полимерных молекул уменьшается, стремясь к значению характерному для жидкого состояния. После включения ван-дер-ваальсовских сил (при $n \geq 5$) она изменяет свое направление и стремится к значениям S_{298}^0 кристаллического состояния.

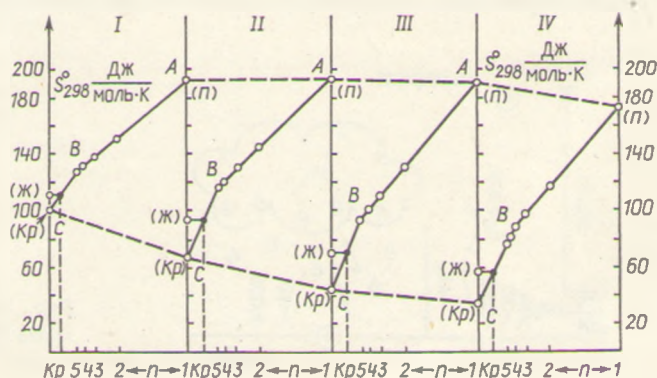


Рис. 3. Корреляционная взаимосвязь значений S_{298}^0 мономерных (А), парообразных полимерных (АВ), жидких (ж) и кристаллических (С) CH_4 (I), NH_3 (II), H_2O (III) и HF (IV) со значениями $1/n$ (обратной степени полимеризации)

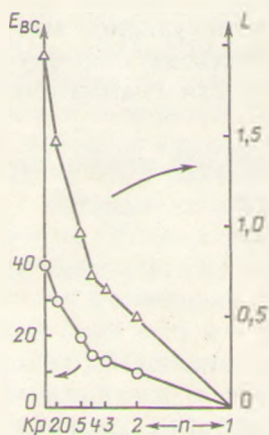


Рис. 4. Корреляционная взаимосвязь значений $E_{в.с.}$ (энергия водородной связи в воде, кДж/моль) и L (число водородных связей в расчете на 1 моль H_2O), со значениями $1/n$ (обратной степени полимеризации)

Далее рассмотрим вопрос о диссипации энергии водородной связи, связанной с изменением степени полимеризации молекул H_2O .

В начальной стадии полимеризации от $n = 2$ до 5 можно ожидать линейного развития цепи, в этих пределах координационное число атомов кислорода увеличивается от 2,5 до 3, а энергия водородных связей $E_{в.с.}$ — от 10 до 20 кДж, как это показано на графике (рис. 4). Предполагается, что пятичленный полимер замыкается в кольцо, и далее полимеризация осуществляется «блоками». Из рис. 4 видно, что при образовании полиэдра из 20 молекул H_2O (или 24 H_2O) удельное значение $E_{в.с.}$ (отнесенное к одному молю H_2O) становится равным 30 кДж, а при кристаллизации льда алмазоподобной структуры $E_{в.с.}$ достигает 40 кДж. Приведенный пример означает, что образование полиэдров в качестве предпоследней ступени перед кристаллизацией энергетически выгодно, т. е. рассматриваемая полиэдрическая модель энергетически оправдана.

Чрезвычайно интересной и важной особенностью капельно-жидкой воды является ее собственный поверхностный заряд, который в классических исследованиях А. И. Русанова и его школы [7, 8] был однозначно определен, как положительный. В результате огромной теоретической и экспериментальной работы, выведено и использовано обобщенное уравнение адсорбции Гиббса для систем с произвольно направленным электрическим полем (W — работа образования капли):

$$W = [W_n + 4\pi r^2] + \left[\frac{2}{3} r \left(\frac{1}{\epsilon_{п.р.}} - \frac{1}{\epsilon_ж} \right) + 4\pi\alpha \right] q^2 - [4\pi P_0] q = A + Bq^2 - [4\pi P_0] q,$$

где A — работа образования капли на незаряженной частице; Bq^2 — работа создания капли с поверхностной наведенной поляризацией; $[4\pi P_0]q$ — работа создания капли со спонтанной поляризацией и поверхностным зарядом q (γ — поверхностное натяжение капли; r — ее радиус; α — поверхностная поляризуемость).

Наличие в этом уравнении последнего члена содержащего q в первой степени определяет знак этого члена, а следовательно, и условие минимизации работы создания капли с тем или иным знаком поверхностной поляризации — минимуму энергии соответствует положительный знак заряда спонтанной поляризации.

Анализ этого уравнения приводит к следствию о том что капле энергетически выгодно зародиться и расти на отрицательно заряженных ионах, а на положительных — менее выгодно. Поэтому в области облачного покрова Земли отрицательно заряженные капли, растущие энергичнее положительно заряженных, силами гравитации размещаются в нижних этажах облаков и туч и именно они обеспечивают перенос отрицательных зарядов на землю с дождем и грозвыми разрядами.

Что же касается мелких, положительно заряженных капель, то они переносятся в верхние слои облачного покрова.

И не лишено оснований предположить, что исходными формами для первичных микрочастиц водяного тумана при охлаждении до низких температур облачного покрова могут оказаться первичные продукты низкотемпературной конденсации — упомянутые выше пектагон-

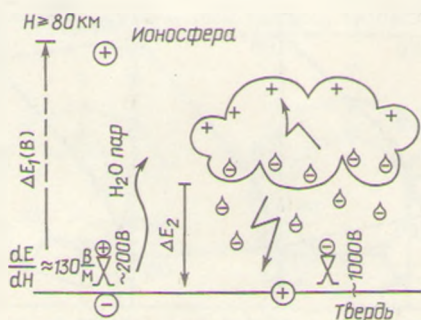


Рис. 5. Диаграмма зарядовой структуры облачного покрова Земли. Разность потенциалов: $\Delta E_1 - 2,6 + 3,0 \cdot 10^5$ В; $\Delta E_2 - 10^6 + 10^7$ В

додекаэдры, которые зародившись на отрицательно заряженных ионах вырастают в большие капли, а на положительно заряженных ионах (и имея такой же поверхностный заряд) не имеют возможности породить большие, тяжелые капли и в силу этого занимают преимущественно место в верхних частях облачного слоя, обеспечивая самые многочисленные внутри-облачные грозовые разряды (рис. 5).

Здесь уместно также отметить, что геометрическая форма зарождающихся капель (пектагондодекаэдры или пектагондодекагексагондиэдры) с высоким зарядом могут служить отправной точкой дальнейшего роста снежинок шестилучевой формы.

Summary

Peculiarities of hydrogen bonds and their energetic characteristics in polymeric molecules such as HF, H₂O, NH₃ and CH₄ have been analyzed, the thermodynamic characteristics of the above substances have been estimated on the correlation diagrams of $\frac{\Delta H^{\circ} f, 298}{n}$ and $\frac{S^{\circ} 298}{n}$ values (n is the polymerization degree). The polymerization degrees of the substances in liquid been evaluated on the same diagrams.

The hypothesis are discussed about the influence of water and ice germ structure on features of fog drops condensation and grows under natural conditions.

Литература

1. Новиков Г. И. // ЖОХ. 1999. Т. 69. Вып. 9. С. 1409—1416.
2. Новиков Г. И. // Весці НАН Беларусі. Сер. хім. навук. 1999. № 1. С. 37 — 42.
3. Некрасов Б. В. Основы общей химии. М.: Химия. 1965. Т. 1. С. 138.
4. Термические константы веществ (таблицы принятых значений). АН СССР. М., 1965. Вып. III. С. 18. М., вып. IV. С. 12.
5. Термические константы неорганических веществ. М.-Л.: АН СССР. 1949. С. 382, 368, 354, 353, 650, 658, 780, 784, 788.
6. Полинг Л. Общая химия. М.: Мир, 1974. С. 374—395.
7. Русанов А. И., Кунин Ф. М. // Докл. АН СССР. 1991. Т. 318. № 6. С. 1410—1412.
8. Кочурова Н., Русанов А. И., Мырзахметова Н. О. // Докл. АН СССР. 1991. Т. 316, № 6. С. 1425—1427.

Белорусский государственный
технологический университет

Поступила в редакцию
05.03.2002