

О. Г. ПОЛЯЧЕНОК, Э. А. ДИДИНСКИЙ

ТЕНЗИМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ИСПАРЕНИЯ ХЛОРИДОВ МЕДИ

Имеется очень большое количество работ, посвященных исследованию физических и химических свойств хлоридов меди, однако процессы испарения CuCl и CuCl_2 изучены еще недостаточно.

Давление насыщенного пара CuCl измерялось, по-видимому, лишь динамическими методами [1—6]. Расчет давления насыщенного пара по данным эффузионного метода и метода потока требует знания молекулярного веса хлористой меди в паре. Долгое время существовало мнение, что в пар переходят димерные молекулы Cu_2Cl_2 , это представление вошло в учебники и сохранилось даже в недавно изданной второй книге Г. Реми [7]. Однако уже в 1950 г. Брюэр [5] было установлено, что молекулярный вес парообразной хлористой меди соответствует тримеру, и были вычислены термодинамические характеристики Cu_3Cl_3 . В дальнейшем эти молекулы исследовались электронографически [8] и масс-спектрометрически [9], причем авторы последней работы обнаружили также ионы, соответствующие тетрамеру Cu_4Cl_4 . К сожалению, эти исследования были проведены без применения эффузионной камеры, так что приведенные в [9] относительные интенсивности ионов в масс-спектре не дают равновесного состава пара хлористой меди.

Наиболее надежные литературные данные по давлению насыщенного пара жидкой CuCl содержатся, по-видимому, в работе Брюэра [5], поскольку они являются обобщением всех имевшихся в то время экспериментальных работ

$$\Delta Z^0 = 37,870 + 36,85 T \lg T - 140,82 T.$$

По расчетам Брюэра, в насыщенном паре при 1000°K содержится 0,0014 мол. % CuCl , а при температуре кипения (1632°K) — 11 мол. % CuCl и 89 мол. % Cu_3Cl_3 .

Давление насыщенного пара твердой CuCl было рассчитано по эффузионным данным [2,6] в предположении, что молекулы хлористой меди в паре тримерны:

$$\lg P \text{ мм рт. ст.} = 11,235 - \frac{8156}{T}; \quad [2]$$

$$\lg P \text{ мм рт. ст.} = 10,290 - \frac{7574}{T}. \quad [6]$$

При нагревании CuCl_2 могут одновременно происходить процессы диссоциации и испарения, так что непосредственное измерение давления насыщенного пара CuCl_2 затруднительно, а имеющиеся литературные данные противоречивы и ненадежны. Согласно [10], при температуре

500°C $P_{\text{CuCl}_2} = 0,1$ мм рт. ст., а, согласно [11], $P_{\text{CuCl}_2} = 1$ атм. при 505°C. Давление насыщенного пара CuCl_2 было измерено методом потока в атмосфере хлора при средней температуре 440°C [6]:

$$\lg P \text{ мм рт. ст.} = 12,941 - \frac{10119}{T}$$

При этом предполагалось, что молекулы CuCl_2 в парах мономерны. Отсюда для процесса сублимации $\Delta H^\circ = 46,3$ ккал; $\Delta S^\circ = 46,0$ э. е.; $P = 1$ атм. при 730°C, однако полученная в этой работе величина ΔS° , по-видимому, завышена.

Давление диссоциации твердой CuCl_2 исследовано рядом авторов [6, 12, 13], большего доверия заслуживают, по-видимому, данные работы [6], полученные эффузионным методом при средней температуре 285°C, когда можно пренебречь давлением насыщенного пара CuCl_2 и CuCl :

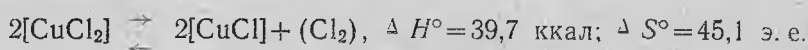


Диаграмма плавкости системы $\text{CuCl} - \text{CuCl}_2$ была изучена только до 79 мол. % CuCl_2 [10], так как при более высоких содержаниях CuCl_2 ампулы при нагревании взрывались из-за большого давления Cl_2 . Диаграмма плавкости имеет простейший вид (эвтектика вблизи CuCl при температуре 378°C), экстраполяцией получена температура плавления CuCl_2 (630°C).

Для энтальпии образования CuCl_2 в литературе имеется несколько значений: — 49,2 ккал/г·моль [11, 15], — 52,3 ккал/г·моль [14], — 53,4 ккал/г·моль [16, 17], — 50,8 ккал/г·моль [18], значительные расхождения имеются также и по вопросу о стандартной энтропии CuCl_2 [1]. Для CuCl приведенные в различных справочниках значения мало отличаются от принятых в настоящей работе $\Delta H^\circ_{298} = -32,2$ ккал/г·моль и $\Delta S^\circ_{298} = 21,9$ э. е. [11]. В приводимых ниже расчетах использованы значения $\Delta H^\circ_{298} [\text{CuCl}_2] = -52,5$ ккал/г·моль и $S^\circ_{298} [\text{CuCl}_2] = 25,0$ э. е., полученные на основании данных для CuCl и для диссоциации CuCl_2 [6] с учетом теплоемкости компонентов [1].

Исследование процессов испарения хлоридов меди было проведено статическим методом с кварцевым мембранным нуль-манометром, изготовленным из оптического кварца. Для выравнивания температурных градиентов нуль-манометр помещался в массивный стакан из жаростойкой стали, температура нуль-манометра измерялась хромель-алюмелевой термопарой. Результаты градуировки термопары по ртутному термометру, стандартной платино-платино-родиевой термопаре и по температурам плавления чистых солей совпали в пределах $\pm 2^\circ$ со стандартными значениями. Поэтому при работе для перевода термо-э.д.с. в градусы пользовались табличными данными [19]. Э.д.с. термопары измерялась потенциометром КП-59 с точностью $\pm 0,01$ мв, точность определения температуры $\pm 0,5^\circ$. Давление измерялось ртутным чашечным манометром с точностью $\pm 0,5$ мм рт. ст. Объем мембранной камеры нуль-манометра определялся по весу налитой в нее воды с точностью $\pm 0,04$ мл.

Для измерения давления насыщенного пара хлористую медь получали двумя способами: осаждением из водных растворов с использова-

нием химически чистых реактивов [20] и последующей двукратной перегонкой в вакууме при температуре 600°C и непосредственным синтезом из элементов в мембранной камере нуль-манометра. При этом использовалась металлическая медь особой чистоты (класса В-3) и хлор, полученный термическим разложением безводной CuCl_2 . Результаты опытов совпали. Во всех случаях для предотвращения возможной реакции диспропорционирования CuCl в мембранную камеру вводился избыток металлической меди. Предварительные опыты показали, что растворимость металлической меди в CuCl составляет при температуре 836°C менее $1 \cdot 10^{-3}$ вес. %, по-видимому, ею можно пренебречь и при максимальной температуре опытов (1000°C). Принятые меры позволили свести к минимуму возможность реакции CuCl с кварцем.

Для определения молекулярного веса в паре использовалась CuCl , полученная из химически чистых реактивов (см. выше). Кристаллик CuCl быстро взвешивался на воздухе с точностью $\pm 0,02$ мг и вместе с кусочком металлической меди помещался в мембранную камеру (достаточно чистая хлористая медь окисляется в сухом воздухе очень медленно). Мембранная камера прогревалась в вакууме при непрерывной откачке для удаления адсорбированной влаги и газов при температуре $200\text{--}300^{\circ}\text{C}$ и отпаивалась.

Хлорная медь получалась прямо в мембранной камере нуль-манометра из особо чистой меди и чистого хлора (см. выше). Навеска меди определялась взвешиванием на микровесах СМД-1000 с точностью $\pm 0,02$ мг. Реакция меди с избытком хлора производилась при нагревании до температуры около 800°C , однако в этом случае при быстром охлаждении в твердой CuCl_2 оставалась небольшая примесь CuCl , так как ниже температуры затвердевания эвтектики $\text{CuCl} + \text{CuCl}_2$ (378°C [10]) реакция твердой CuCl с хлором резко замедляется. Для полного превращения CuCl в CuCl_2 потребовалось выдерживать нуль-манометр при температуре $410\text{--}420^{\circ}$ в течение 30 час.

Результаты измерения давления насыщенного пара CuCl приведены в табл. 1 (в опытах 1 и 2 CuCl получена водным путем, в опыте 3 — синтезом из элементов).

Таблица 1

Давление насыщенного пара CuCl

| Номер опыта | Температура, $^{\circ}\text{C}$ | Давление, мм рт. ст. | Номер опыта | Температура, $^{\circ}\text{C}$ | Давление, мм рт. ст. |
|-------------|------------------------------------|-------------------------|-------------|------------------------------------|-------------------------|
| I | 866 | 3,3 | II | 1210 | 90,3 |
| | 1016 | 19,3 | | 1219 | 90,7 |
| | 1074 | 32,8 | | 1232 | 102,2 |
| | 1121 | 48,2 | | 1235 | 104,2 |
| | 1127 | 51,6 | | 1273 | 124,0 |
| | 1179 | 78,2 | III | 894 | 4,4 |
| | 1208 | 94,0 | | 960 | 9,9 |
| | 904,5 | 4,7 | | 1014 | 18,6 |
| | 963,5 | 9,4 | | 1085 | 34,2 |
| | 1055 | 24,2 | | 1142 | 54,2 |
| 1157 | 60,5 | 1195 | 82,8 | | |
| 1200,5 | 83,7 | | | | |

На основании полученных экспериментальных данных были рассчитаны с использованием метода наименьших квадратов коэффициенты уравнения

$$\lg P \text{ мм рт. ст.} = 5,646 - \frac{4463}{T} \quad (1)$$

Отсюда для средней температуры 1070°K $\Delta H^\circ = 20,4$ ккал; $\Delta S^\circ = 12,6$ э.е. и $T_{\text{кип}} = 1340^\circ\text{C}$.

В связи со сложностью состава пара хлористой меди эти характеристики не относятся к какому-либо определенному процессу.

Полученные результаты близки к данным Брюэра [5]. Имеющееся небольшое систематическое отклонение может быть объяснено тем, что Брюэр пользовался результатами, полученными не в строго статических условиях (метод точки кипения).

Определение молекулярного веса хлористой меди в паре с помощью кварцевого мембранного нуль-манометра основывалось на измерении давления в области ненасыщенного пара. Расчет молекулярного веса производился по уравнению Клапейрона—Менделеева:

$$M = \frac{m RT}{PV}$$

Данные измерений приведены в табл. 2.

Значения молекулярного веса в двух опытах с различными интервалами температур (1196—1250 и 1124—1184°K) практически совпадают в пределах ошибки измерений, поэтому в расчетах использовалось значение $M=344$, полученное как среднее из данных обоих опытов (при средней температуре 1188°K). Максимальная возможная ошибка в определении M , рассчитанная с учетом указанной выше точности измерения величин, входящих в уравнение Клапейрона—Менделеева, составляет 2,8%, т. е. ± 10 .

Таблица 2

Молекулярный вес хлористой меди в паре

| Номер опыта | Навеска, мг | Объем мембранной камеры, мл | Температура, °K | P_{CuCl} , мм рт. ст. | M |
|-------------|-------------|-----------------------------|-----------------|--------------------------------|-------|
| I | 4,48 | 14,82 | 1196 | 65,0 | 347 |
| | | | 1207 | 66,1 | 344 |
| | | | 1217 | 67,3 | 341 |
| | | | 1250 | 67,8 | 347 |
| II | 3,27 | 14,76 | 1124 | 45,0 | 345 |
| | | | 1154 | 46,8 | 340 |
| | | | 1169 | 47,0 | 343 |
| | | | 1184 | 47,6 | 343 |
| Среднее | | | | | 344±2 |

Итак, проведенные измерения показывают, что средний молекулярный вес хлористой меди в паре даже при сравнительно высокой температуре 1188°K значительно превышает значение, соответствующее примеру (297). Поэтому имеющиеся в литературе данные по давлению

насыщенного пара хлористой меди, полученные методом потока и эффузионным методом и рассчитанные в предположении, что в паре находятся лишь тримерные молекулы, требуют уточнения.

Поскольку найденный средний молекулярный вес соответствует примерно эквимолекулярной смеси $\text{Cu}_3\text{Cl}_3 + \text{Cu}_4\text{Cl}_4$, предполагаем с учетом данных масс-спектрометрического исследования [9], что основными формами хлористой меди в паре являются три- и тетрамер. Парциальные давления Cu_3Cl_3 и Cu_4Cl_4 могут быть рассчитаны решением системы уравнений:

$$\begin{cases} P_3 M_3 + P_4 M_4 = P_{\text{общ}} M_{\text{ср}}; \\ P_3 + P_4 = P_{\text{общ}}, \end{cases} \quad (2)$$

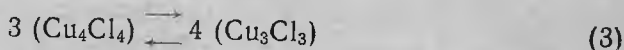
где индексами 3 и 4 обозначены характеристики, относящиеся соответственно к три- и тетрамеру.

Для насыщенного пара CuCl при средней температуре 1188°K ($P_{\text{общ}} = 0,102$ атм.) получаем:

$$P_3 = 0,0536 \text{ атм. (53 мол. \%);}$$

$$P_4 = 0,0484 \text{ атм. (47 мол. \%).}$$

Отсюда для реакции



имеем $\Delta Z^\circ = -4,575 \cdot 1188 \lg 7,28 \cdot 10^{-2} = 6190$ кал.

Для реакций, идущих с увеличением числа газовых молей, ΔS° обычно близко к 30 э. е. на каждую избыточную грамм-молекулу газообразного вещества. Используя это приближенное правило, рассчитываем ΔH°_{1188} реакции (3):

$$\Delta H^\circ_{1188} = 6190 + 30 \cdot 1188 = 41,8 \text{ ккал.}$$

Полагая $\Delta C_p = 0$, получаем температурную зависимость ΔZ° и K_p реакции (3):

$$\begin{aligned} \Delta Z^\circ &= 41800 - 30 \cdot T; \\ \lg K_p &= 6,56 - \frac{9140}{T}. \end{aligned} \quad (4)$$

Из уравнений (1) и (4) находим характеристики испарения CuCl при температуре плавления (703°K):

$$P_{703} = 2,61 \cdot 10^{-4} \text{ атм. и } K_p = 3,63 \cdot 10^{-7},$$

а затем рассчитываем парциальные давления три- и тетрамера при 703°K :

$$P_3 = 0,439 \cdot 10^{-4} \text{ атм. (17 мол. \%);}$$

$$P_4 = 2,171 \cdot 10^{-4} \text{ атм. (83 мол. \%).}$$

Таким образом, вблизи температуры плавления CuCl в насыщенном паре имеются преимущественно молекулы Cu_4Cl_4 .

Зная парциальные давления три- и тетрамера при двух температурах, получаем термодинамические характеристики процессов испаре-

ния хлористой меди в виде Cu_3Cl_3 и Cu_4Cl_4 (соответственно 24,3 ккал/моль, 14,7 э.е. и 18,5 ккал/моль, 9,6 э.е.).

До сих пор в расчетах не учитывалась возможность диссоциации три- и тетрамера на мономерные молекулы CuCl . Для того чтобы оценить парциальное давление мономера, необходимо знать термодинамические характеристики газообразных CuCl , Cu_3Cl_3 и Cu_4Cl_4 .

Энтальпию образования газообразной CuCl можно рассчитать, исходя из энергии диссоциации CuCl ($D^\circ_{298} = 86$ ккал/моль [21]), хлора ($D^\circ_{298} = 58$ ккал/моль [21]) и энергии сублимации меди ($\sigma_{298} = 81$ ккал/моль [21]):

$$\Delta H^\circ_{298}(\text{CuCl}) = 24 \text{ ккал/моль.}$$

С учетом ΔC_p реакции образования (CuCl) (-2 кал/моль·град) получаем $\Delta H^\circ_{1188}(\text{CuCl}) = 22$ ккал/моль.

Энтропия газообразной CuCl может быть оценена с точностью $\pm 2-3$ э.е. как среднее из табличных значений [22] для SiCl , AlCl , MgCl , NaCl и KCl : $S^\circ_{1188}(\text{CuCl}) = 67$ э.е.

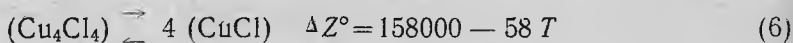
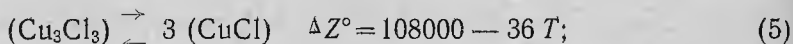
При расчете ΔH°_{1188} и S°_{298} жидкой CuCl использовались следующие данные: ΔC_p реакции образования твердой CuCl равно 5 кал/моль·град, жидкой — 6 кал/моль·град; сумма теплот плавления и близко расположенного фазового превращения равна 5 ккал/моль*. Отсюда $\Delta H^\circ_{1188}\{\text{CuCl}\} = -22$ ккал/моль и $S^\circ_{1188}\{\text{CuCl}\} = 50$ э.е.

С учетом приведенных выше значений ΔH° и ΔS° испарения три- и тетрамера получаем:

$$\Delta H^\circ_{1188}(\text{Cu}_3\text{Cl}_3) = -42 \text{ ккал/моль, } S^\circ_{1188}(\text{Cu}_3\text{Cl}_3) = 165 \text{ э.е.};$$

$$\Delta H^\circ_{1188}(\text{Cu}_4\text{Cl}_4) = -70 \text{ ккал/моль, } S^\circ_{1188}(\text{Cu}_4\text{Cl}_4) = 210 \text{ э.е.}$$

Отсюда для реакций

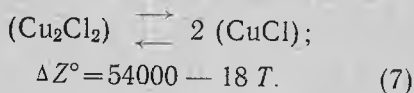


при температуре 1188°K $K_p = 10^{-12}$ и 10^{-16} , а парциальное давление (CuCl) составляет всего 0,04% от общего давления насыщенного пара; при температуре 703°K $K_p = 10^{-26}$ и 10^{-36} , парциальное давление мономера составляет $4 \cdot 10^{-5}\%$ от общего давления.

Полученные термодинамические характеристики газообразной хлористой меди представлены на графике (рис. 1) в расчете на грамм-молекулу и на грамм-атом меди (хлора). Наблюдающаяся линейность грамм-молекулярной энтальпии образования и энтропии Cu_nCl_n ($n = 1, 3, 4$) от n позволяет достаточно точно оценить термодинамические

* В литературе имеются данные по теплоте плавления CuCl (2,5 ккал/моль [1]), а теплота фазового превращения неизвестна. При термографическом исследовании особой чистой CuCl нами было установлено, что площади пиков на дифференциальной записи, соответствующих плавлению и фазовому превращению, примерно одинаковы, что позволяет сделать предположение о близости значений теплот плавления и фазового превращения.

характеристики газообразного димера Cu_2Cl_2 : $\Delta H^\circ_{1188} = -10$ ккал/моль; $S^\circ_{1188} = 116$ э. е. Теперь можно рассчитать парциальное давление Cu_nCl_n в насыщенном паре при 1188°K:



$K_p = 10^{-6}$, $P_{\text{CuCl}} = 4 \cdot 10^{-5}$ атм., тогда $P_{\text{Cu}_2\text{Cl}_2} = 1,6 \cdot 10^3$ атм., т. е. составляет всего 1,6% от общего давления.

Таким образом, для использованного интервала температур при расчете молекулярного состава насыщенного пара хлористой меди можно пренебречь присутствием Cu_nCl_n с $n=1$ и 2. Что касается возможности существования молекул с $n>4$, то здесь экспериментальные данные полностью отсутствуют и необходимо специальное масс-спектрометрическое исследование. На графике зависимости грамматомной энтальпии образования Cu_nCl_n от n (рис. 1) минимум кривой, т. е. область максимальной устойчивости, по-видимому, находится вблизи $n=4$, однако присутствие хотя бы в незначительной концентрации молекул с $n>4$ представляется вероятным.

При исследовании процессов испарения CuCl_2 навеска металлической меди составляла $2,32 \pm 0,02$ мг, объем мембранной камеры — $5,61 \pm 0,02$ мг, избыточное давление хлора после превращения всей меди в CuCl_2 соответствовало уравнению $P^\circ\text{Cl}_2 = 0,1754 \cdot T$. Результаты измерений приведены в табл. 3.

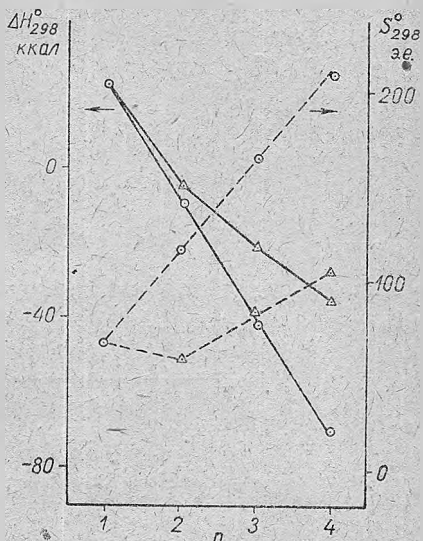


Рис. 1. Термодинамические характеристики газообразных хлоридов Cu_nCl_n в зависимости от n : ○ — в расчете на г-моль; Δ — в расчете на г-атом.

Таблица 3

Результаты исследования испарения CuCl_2

| Температура, °C | Давление, мм рт. ст. | Температура, °C | Давление, мм рт. ст. | Температура, °C | Давление, мм рт. ст. |
|-----------------|----------------------|-----------------|----------------------|-----------------|----------------------|
| 414,5 | 120,5 | 612,0 | 291,5 | 853,0 | 451,0 |
| 441,0 | 125,5 | 613,0 | 291,5 | 874,5 | 474,0 |
| 479,0 | 134,0 | 690,5 | 335,0 | 886,0 | 487,0 |
| 499,0 | 142,5 | 691,0 | 336,5 | 912,5 | 515,5 |
| 505,0 | 168,5 | 717,5 | 352,0 | 934,5 | 543,0 |
| 511,0 | 215,5 | 729,5 | 360,5 | 951,0 | 564,0 |
| 520,5 | 240,5 | 737,0 | 365,5 | 968,5 | 587,5 |
| 528,0 | 245,5 | 760,0 | 379,5 | 985,5 | 608,5 |
| 543,0 | 253,5 | 780,0 | 393,5 | 988,0 | 610,0 |
| 560,0 | 263,0 | 795,0 | 403,0 | 994,5 | 616,5 |
| 587,5 | 278,0 | 808,5 | 415,0 | 996,5 | 620,5 |

Пар имеет сложный состав и может содержать хлор, двуххлористую медь (мономер и димер), хлористую медь (различные полимеры). На

графике зависимости общего давления от температуры (рис. 2, а) экспериментальные точки вплоть до 480°C соответствуют линии газового расширения хлора, т. е. давление насыщенного пара CuCl_2 при этих температурах не превышает 1 мм рт. ст. В области температур 480—

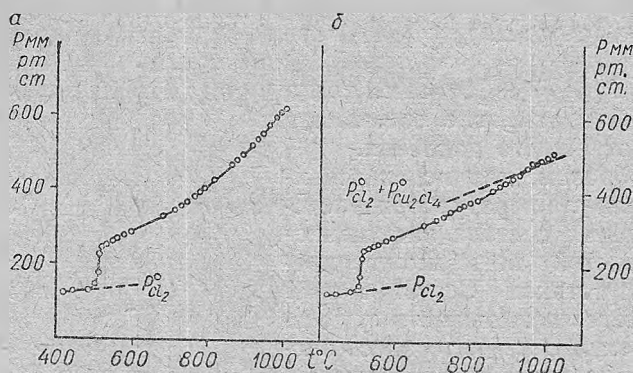
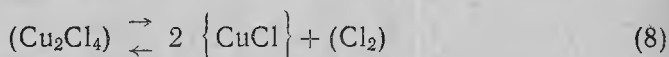


Рис. 2. Давление пара CuCl_2 :
а — общее давление; б — за вычетом давления насыщенного пара.

520°C происходит резкое увеличение давления хлора (образование расплава $\text{CuCl} + \text{CuCl}_2$, содержащего около 60 мол. % CuCl), при этом диссоциирует более 60% всей CuCl_2 . С повышением температуры концентрация CuCl_2 в расплаве должна уменьшаться, так что начиная с температуры 700—800°C можно, по-видимому, принять парциальное давление хлористой меди равным давлению насыщенного пара чистой хлористой меди. Вычитая последнее из общего давления, получаем суммарное давление хлора и двуххлористой меди (рис. 2, б).

На этом рисунке пунктиром проведена суммарная линия газового расширения избыточного хлора и хлора, который мог бы образоваться при полной диссоциации всей CuCl_2 . Поскольку реакция диссоциации димера CuCl_2



идет без изменения числа газовых молей, эта линия совпадает с линией газового расширения Cl_2 и Cu_2Cl_4 при условии полного испарения или диссоциации CuCl_2 . Это условие выполнится лишь для температуры выше 950°C, причем начиная с этой температуры точки на графике (рис. 2, б) соответствуют линии газового расширения, практически совпадающей в пределах возможной погрешности опыта с пунктирной линией. Отсюда следует, что парциальное давление мономера CuCl_2 в ненасыщенном паре при температурах 950—1000°C мало, не превышает нескольких миллиметров ртутного столба.

Этот результат может быть объяснен двумя способами: либо двуххлористая медь практически полностью разлагается, не переходя в пар, либо она испаряется преимущественно в виде димерных молекул. Первое предположение противоречит как литературным данным по давлению пара CuCl_2 [6], так и нашим наблюдениям за интенсивной фиолетовой окраской паров CuCl_2 при 600—700°C. Поэтому можно сделать вывод, что при температурах до 1000°C и парциальных давлениях в

несколько десятков миллиметров ртутного столба CuCl_2 находится в паре преимущественно в виде димерных молекул.

Полученные результаты по полимеризации хлоридов меди в паре указывают на необходимость более детального исследования этих процессов с использованием масс-спектрометрического метода.

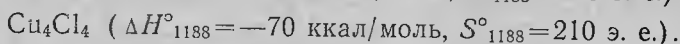
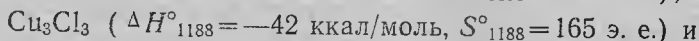
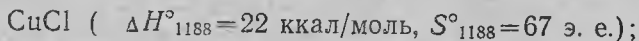
Выводы

1. Статическим методом с кварцевым мембранным нуль-манометром измерено давление насыщенного пара хлористой меди:

$$\lg P \text{ мм рт. ст.} = 5,646 - 4463/T.$$

2. При средней температуре 1188°K определен молекулярный вес газообразной хлористой меди, равный 344 ± 2 , что соответствует 53 мол. % тримера и 47 мол. % тетрамера. При температуре плавления CuCl в насыщенном паре имеются преимущественно молекулы Cu_4Cl_4 .

3. Получены термодинамические характеристики газообразных



Высказано предположение, что в паре могут присутствовать молекулы с $n > 4$.

4. При исследовании испарения CuCl_2 найдено, что двуххлористая медь находится в паре преимущественно в виде димерных молекул.

Литература

- [1] Я. И. Герасимов, А. Н. Крестовников, А. С. Шахов. Химическая термодинамика в цветной металлургии, 2. М., 1961. [2] R. A. J. Shelton. Trans. Farad. Soc., 57, 2113 (1961). [3] Д. Н. Тарасенков, П. А. Кожмяков. ЖОХ, 5, 830 (1935). [4] П. И. Федоров, М. Н. Шахова. Химия и хим. технология, 4, 550 (1961). [5] L. Brewer, N. L. Lofgren. J. Am. Chem. Soc., 72, 3038 (1950). [6] R. R. Hamner, N. W. Gregory. J. Phys. Chem., 68, 3229 (1964). [7] Г. Реми. Курс неорганической химии. 2. М., 1966. [8] Chi-hsiang wong, V. Schomaker. J. Phys. Chem., 61, 358 (1957). [9] H. M. Kosenstock, J. R. Sites, J. R. Walton, R. Baldock. J. Chem. Phys., 23, 2442 (1955). [10] W. Biltz, W. Fisher. Z. anorg. allg. Chem., 166, 290 (1927). [11] Справочник химика. 2-е изд. 1. Л.—М., 1962. [12] С. М. Fontana, E. Gorin, G. A. Kidder, C. S. Meredith. Ind. Eng. Chem., 44, 363 (1952). [13] A. E. Korvesee. Rec. Trav. Chem., 50, 505 (1931). [14] В. М. Латимер. Окислительные состояния элементов и их потенциалы в водных растворах. М., 1954. [15] Selected Values of Chemical Thermodynamic Properties. Circular 500, 1952. [16] Э. В. Брицке, А. Ф. Капустинский и др. Термические константы неорганических веществ. М., 1949. [17] The Chemistry and Metallurgy of Miscellaneous Materials (ed. L. L. Quill), 1950. [18] H. V. Wartenberg, H. Werth. Z. phys. Chem., abt. A., 151, 830 (1935). [19] Дж. Кэй, Т. Лэби. Таблицы физических и химических постоянных. 2-е изд. М., 1962. [20] Г. Брауэр. Руководство по препаративной неорганической химии. М., 1956. [21] В. И. Веденеев, Л. В. Гурвич, В. Н. Кондратьев, В. А. Медведев, Е. Л. Франкевич. Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону М., 1962. [22] Л. В. Гурвич и др. Термодинамические свойства индивидуальных веществ, 2. М., 1962.