

ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ
ИССЛЕДОВАНИЯ

УДК 544.332.031,546.02

ТЕРМОДИНАМИКА СОЕДИНЕНИЙ НА ОСНОВЕ ОКСИДОВ СВИНЦА(II)
И ЦИНКА(II) В ГАЗОВОЙ ФАЗЕ

© 2021 г. Н. А. Грибченкова^а, К. Г. Сморгачев^а, А. С. Смирнов^а, А. С. Алиханян^{а, *}

^аИнститут общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Ленинский пр-т, 31, Москва, 119991 Россия

*e-mail: alikhan@igic.ras.ru

Поступила в редакцию 10.08.2020 г.

После доработки 09.09.2020 г.

Принята к публикации 12.09.2020 г.

Эффузионным методом Кнудсена с масс-спектральным анализом газовой фазы исследованы процессы парообразования в системе PbO–ZnO в интервале температур 1010–1120 К. Установлено, что насыщенный пар над системой состоит из молекул монооксида свинца, его ассоциатов, атомов свинца, молекул кислорода и смешанных оксидов PbZnO₂, Pb₂ZnO₃, PbZn₂O₃, Pb₂Zn₂O₄, Pb₃ZnO₄. Определен мольный состав насыщенного пара и получены величины парциальных давлений всех компонентов газовой фазы при температуре 1110 К. Экспериментальные данные позволили по 2-му закону термодинамики рассчитать ряд стандартных энтальпий гетерофазных реакций и стандартные энтальпии образования смешанных оксидов $\Delta_f H_{298}^\circ(\text{PbZnO}_2) = -290.4 \pm 6.6$ кДж/моль, $\Delta_f H_{298}^\circ(\text{Pb}_2\text{ZnO}_3) = -488.2 \pm 21.5$ кДж/моль, $\Delta_f H_{298}^\circ(\text{PbZn}_2\text{O}_3) = -628.4 \pm 11.9$ кДж/моль, $\Delta_f H_{298}^\circ(\text{Pb}_2\text{Zn}_2\text{O}_4) = -883.2 \pm 15.1$ кДж/моль, $\Delta_f H_{298}^\circ(\text{Pb}_3\text{ZnO}_4) = -697.1 \pm 31.6$ кДж/моль.

Ключевые слова: эффузионный метод, масс-спектрометрия, смешанные оксиды, энтальпия образования

DOI: 10.31857/S0044457X21030090

ВВЕДЕНИЕ

Оксиды свинца и цинка – одни из основных компонентов многих стекол с различными свойствами и назначением, оптические, термические и механические характеристики которых существенно зависят от их состава [1–3]. В течение длительной высокотемпературной варки стекла состав шихты может неконтролируемо меняться не только за счет разной летучести компонентов, но и за счет образования сложных оксидов в газовой фазе, что неизбежно должно приводить к изменению свойств получаемого стекла. В связи с этим весьма актуальны высокотемпературные исследования состава насыщенного пара над сложными оксидными системами и, в частности, над системой PbO–ZnO.

Цель настоящей работы – масс-спектрометрическое исследование состава газовой фазы, определение термодинамических характеристик процессов парообразования в системе PbO–ZnO и расчет стандартных энтальпий образования простых и сложных оксидов в насыщенном паре.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Согласно данным [4, 5], фазовая диаграмма системы PbO–ZnO имеет простую эвтектику с составом 95 мол. % PbO и температурой 850–870°C. При температуре эвтектики наблюдается незначительное растворение оксида цинка (не более 3 мол. %) в оксиде свинца. Таким образом, можно считать, что ниже температуры эвтектики система представляет собой механическую смесь оксидов цинка и свинца, активность которых практически равна единице на всем протяжении составов.

Твердофазный синтез образцов состава 10.0, 50.0 и 90.0 мол. % PbO проводили в платиновых тиглях на воздухе при температуре 1073 К в течение 35 ч. Исходными веществами служили PbO (желтый) и ZnO квалификации “ос. ч.” (Merck, Германия). Смеси оксидов растирали со спиртом в яшмовой ступке перед началом отжига и несколько раз, прерывая отжиг. Чистоту и фазовый состав синтезированных образцов контролировали рентгенофазовым и рентгенофлуоресцентным методами анализа.

Парообразование в системе исследовали эффузионным методом Кнудсена с масс-спектральным

Таблица 1. Масс-спектр газовой фазы над системой PbO–ZnO, $T = 1110$ К, $U_{\text{иониз}} = 60$ В*

Ион	E_i , эВ**	Относительная интенсивность***	Ион	E_i , эВ	Относительная интенсивность
Pb ⁺	7.4	(270) 70.2	Pb ₂ ZnO ₂ ⁺	<15	0.7
PbO ⁺	8.8	(87) 43.6	Pb ₂ Zn ₂ O ₄ ⁺	<14	1.2
PbZnO ₂ ⁺	10.0	6.6	Pb ₃ O ₂ ⁺	11.0	11
PbZn ₂ O ₃ ⁺	10.0	25	Pb ₃ O ₃ ⁺	9.2	8.9
Pb ₂ O ⁺	<12.5	72	Pb ₃ ZnO ₄ ⁺	–	1.1
Pb ₄ O ₃ ²⁺	14.0	8.3	Pb ₄ O ₄ ⁺	8.8	98
Pb ₂ O ₂ ⁺	8.0	100			

* Масс-спектр приведен с учетом изотопного состава.

** Точность измерения энергии ионизации (E_i) 1 эВ.

*** Значения интенсивности ионных токов, указанных в скобках, соответствуют начальному периоду парообразования в системе PbO–ZnO.

анализом газовой фазы на приборе МС-1301. Испарение проводили в интервале температур 1010–1120 К. В работе использовали камеры из оксида циркония с алундовыми крышками с отношением площади испарения к эффективной площади эффузии ~200. Температуру измеряли Pt–Pt/Rh-термопарой и поддерживали постоянной с точностью $\pm 1^\circ\text{C}$. Масс-спектр газовой фазы снимали при ионизирующем напряжении 50–60 В.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

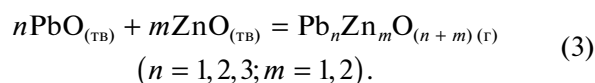
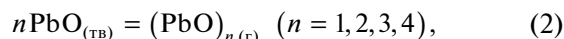
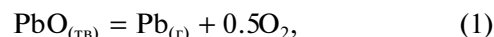
Состав газовой фазы над системой PbO–ZnO

В табл. 1 приведен масс-спектр газовой фазы при сублимации системы PbO–ZnO начального состава 50 мол. % PbO.

Анализ масс-спектра и исследование процессов ионизации молекул насыщенного пара показали, что в газовой фазе над системой PbO–ZnO кроме молекул оксида свинца и его ассоциатов $(\text{PbO})_n$, где $n = 2-4$, присутствуют молекулы смешанных оксидов PbZnO₂, PbZn₂O₃, Pb₂ZnO₃, Pb₂Zn₂O₄, Pb₃ZnO₄ и атомы свинца. Учитывая, что процесс парообразования оксида свинца протекает конгруэнтно [6], в газовой фазе есть еще и молекулы кислорода. Причем в условиях эффузионного эксперимента соотношение парциальных давлений должно быть равно $p_{\text{Pb}}/p_{\text{O}_2} = 5.08$. Как показало исследование процессов ионизации, формирование масс-спектра насыщенного пара протекает практически без глубокой фрагментации молекул, например, ионы PbO⁺ образованы только из молекул PbO, ионы PbZnO₂⁺ – из молекул PbZnO₂. Некоторым исключением являются ионы Pb₂O⁺ и Pb₃O₂⁺, образованные при диссоциативной ионизации

молекул Pb₂O₂ и Pb₃O₃ соответственно. Доказательством этого является равенство тангенсов углов наклона, полученных по температурным зависимостям ионных токов Pb₂O⁺, Pb₂O₂⁺ и Pb₃O₂⁺, Pb₃O₃⁺.

Для определения характера парообразования был выполнен эксперимент по изотермической сублимации навески в системе PbO–ZnO начального состава 50 мол. % PbO. Как показали измерения интенсивности ионных токов (табл. 1), все они, за исключением Pb⁺ и PbO⁺, в течение всего периода парообразования оставались постоянными вплоть до полного исчезновения. По окончании эксперимента, по данным РФА, в эффузионной камере в качестве нелетучего продукта остался оксид цинка. Полученные результаты полностью согласуются с фазовой диаграммой [4, 5] и свидетельствуют о постоянстве и близости к единице активностей оксидов свинца и цинка в процессе сублимации системы PbO–ZnO. Таким образом, процесс парообразования в этой системе может быть выражен следующими гетерофазными реакциями:



Расчет абсолютных величин парциальных давлений был выполнен по предварительной калибровке масс-спектрометра по известной величине парциального давления молекул PbO при $T = 1110$ К $p_{\text{PbO}} = 6.6 \times 10^{-6}$ атм, приведенной в работе [6], атомным сечениям ионизации [7], скорректиро-

Таблица 2. Величины парциальных давлений (атм) насыщенного пара над системой PbO–ZnO при $T = 1110$ К

Молекула	Давление	Молекула	Давление	
Pb	$8.04 \times 10^{-6*}$	Pb ₂ ZnO ₃	0.61×10^{-7}	
	3.87×10^{-6} [8]			
	3.20×10^{-5} [10]			
	1.70×10^{-6} [11]			
O ₂	$1.58 \times 10^{-6*}$	PbZn ₂ O ₃	$2.17 \times 10^{-6*}$	
	0.76×10^{-6} [8]			
	0.67×10^{-6} [10]			
	3.35×10^{-7} [11]			
PbO	$6.58 \times 10^{-6*}$	Pb ₂ Zn ₂ O ₄	$0.10 \times 10^{-6*}$	
	6.08×10^{-5} [8]			
	6.34×10^{-6} [9]			
	0.59×10^{-6} [10]			
	1.19×10^{-5} [11]			
	7.40×10^{-6} [12]			
Pb ₂ O ₂	$1.73 \times 10^{-5*}$	Pb ₃ ZnO ₄	$7.10 \times 10^{-8*}$	
	2.67×10^{-5} [8]			
	4.94×10^{-6} [9]			
	1.62×10^{-5} [11]			
	1.50×10^{-5} [12]			
PbZnO ₂	$1.21 \times 10^{-6*}$	Pb ₄ O ₄	$8.17 \times 10^{-6*}$	
				2.37×10^{-5} [8]
				9.47×10^{-6} [9]
				6.31×10^{-6} [11]
				7.90×10^{-6} [12]
Pb ₃ O ₃	$1.52 \times 10^{-6*}$			
	– [8]			
	– [9]			
	3.55×10^{-6} [11]			
	– [12]			

* Величины давлений, полученные в настоящей работе.

ванному правилу аддитивности и значениям интенсивности ионных токов масс-спектра, полученного в настоящей работе. Рассчитанные таким образом величины парциальных давлений приведены в табл. 2.

Поскольку активность оксида свинца в системе PbO–ZnO практически равна единице, состав газовой фазы и величины парциальных давлений молекул (PbO)_n должны быть такими же, как и над чистым оксидом свинца, что согласуется с большей частью известных литературных данных (табл. 2), за исключением результатов недавно вышедшей работы [10]. Согласно этому исследованию [10], насыщенный пар состоит из атомов свинца, молекул кислорода и оксида свинца PbO.

По найденным величинам парциальных давлений над системой PbO–ZnO рассчитали мольный состав металлов в газовой фазе, который оказался равен: $n(\text{Pb}) = 94.0$ мол. %, $n(\text{Zn}) = 6.0$ мол. %. Следует отметить, что подобный состав газовой фазы необходимо учитывать при высокотемпературной варке стекол и переработке шлаков в цветной металлургии.

Термодинамические характеристики простых и комплексных оксидов свинца

В ходе исследования температурных зависимостей интенсивностей основных ионных токов (величин парциальных давлений) масс-спектра насыщенного пара над системой PbO–ZnO (табл. 1) в интервале температур 1010–1120 К по уравнениям Клаузиуса–Клапейрона и Вант–Гоффа методом наименьших квадратов рассчитали стандартные энтальпии реакций (2), (3). Полученные таким образом значения энтальпии и значения, пересчитанные к $T = 298.15$ К, представлены в табл. 3, 4.

Пересчет энтальпий реакций (2) к $T = 298.15$ К был выполнен по известным теплоемкостям твердого оксида свинца [13] и молекул (PbO)_n(г), оцененным и приведенным в работе [8].

При пересчете энтальпий гетерогенных реакций (3) к $T = 298.15$ К использовали известные теплоемкости твердых оксидов свинца, цинка [14] и оцененные нами значения для комплексных молекул оксидов. При этом приняли, что теплоемкость смешанного оксида равна теплоемкости молекулы оксида свинца, содержащего такое же число атомов металла, например, $c_p(\text{Pb}_2\text{Zn}_2\text{O}_4) = c_p(\text{Pb}_4\text{O}_4)$.

Таблица 3. Стандартные энтальпии реакций сублимации оксидов свинца (кДж/моль)

Реакция	$\Delta_r H_{1075}^\circ$	$\Delta_r H_{298}^\circ$				
		наши данные	[6]	[8]	[9]	[11]
$\text{PbO}_{(к)} = \text{PbO}_{(г)}$	300.4 ± 5.0	310.1 ± 5.5	289.5 ± 4.0	278.1 ± 5.0	286.9	286.2 ± 0.8
$2\text{PbO}_{(к)} = (\text{PbO})_2_{(г)}$	305.5 ± 6.3	310.2 ± 8.0	313.8 ± 4.5	306.4 ± 8.7	286.2	310.4 ± 2.0
$3\text{PbO}_{(к)} = (\text{PbO})_3_{(г)}$	321.0 ± 10.1	325.7 ± 12.0	339.7 ± 7.0	414.0 ± 21.8	–	324.0 ± 1.2
$4\text{PbO}_{(к)} = (\text{PbO})_4_{(г)}$	296.0 ± 8.1	310.3 ± 12.5	313.0 ± 10.5	290.8 ± 18.0	271.8	287.1 ± 0.4

Таблица 4. Стандартные энтальпии реакций (3) и образования комплексных оксидов, кДж/моль

Реакция	$\Delta_r H_{1075}^\circ$	$\Delta_r H_{298}^\circ$	$-\Delta_f H_{298}^\circ$
$\text{PbO}_{(к)} + \text{ZnO}_{(к)} = \text{PbZnO}_2_{(г)}$	292.9 ± 4.0	297.1 ± 6.0	290.4 ± 6.6
$\text{PbO}_{(к)} + 2\text{ZnO}_{(к)} = \text{PbZn}_2\text{O}_3_{(г)}$	319.2 ± 8.9	323.9 ± 11.0	628.4 ± 11.9
$2\text{PbO}_{(к)} + \text{ZnO}_{(к)} = \text{Pb}_2\text{ZnO}_3_{(г)}$	317.3 ± 19.0	322 ± 21.0	488.2 ± 21.5
$2\text{PbO}_{(к)} + 2\text{ZnO}_{(к)} = \text{Pb}_2\text{Zn}_2\text{O}_4_{(г)}$	287.1 ± 11.4	291.8 ± 14.0	883.2 ± 15.1
$3\text{PbO}_{(к)} + \text{ZnO}_{(к)} = \text{Pb}_3\text{ZnO}_4_{(г)}$	322.0 ± 29.6	335.8 ± 31.0	697.1 ± 31.6

Таблица 5. Стандартные энтальпии образования оксидов свинца

Оксид	$\Delta_f H_{298}^\circ$					
	наши данные	[6]*	[15]	[11]**	[8]	[9]
$\text{PbO}_{(к)}$	-222.7 ± 6.0	-219.0	—	-220.5 ± 1.5	—	$-218.7 \pm 0.8^{***}$
$\text{PbO}_{(г)}$	87.4 ± 7.8	70.5	—	69.6 ± 4.0	53.5 ± 5	72.37
$(\text{PbO})_2_{(г)}$	-135.2 ± 9.3	-124.2	-126.2 ± 10.9	-122.8 ± 4.0	-143.0 ± 5	-137.14
$(\text{PbO})_3_{(г)}$	-342.4 ± 14.4	-317.3	-335.0 ± 16.7	-325.8 ± 4.0	-259.5 ± 25	—
$(\text{PbO})_4_{(г)}$	-580.5 ± 14.4	-563.0	-574.3 ± 25.1	-579.3 ± 4.0	-621.0 ± 15	-591.23

* Рассчитано по данным [6].

** Значения энтальпий относятся к температуре 0 К.

*** Найдено в работе [9] методом ЭДС.

Энтальпию реакции (1) находили путем исследования температурной зависимости в интервале 1010–1120 К, ее константы равновесия, которая, учитывая конгруэнтный характер парообразования оксида свинца, может быть записана в виде:

$$k_p(1) = p_{\text{Pb}} p_{\text{O}_2}^{0.5} = p_{\text{Pb}}^{1.5} \quad (4)$$

или через ионный ток I_{Pb}^+ , соответствующий ионизации только атомов свинца:

$$k_p^*(1) = (I_{\text{Pb}}^+ T)^{1.5}, \quad (5)$$

где $p_{\text{Pb}}(p_{\text{O}_2})$ – парциальное давление атомов свинца (молекул кислорода) над оксидом свинца при температуре T ; I_{Pb}^+ – ионный ток, образованный при ионизации атомов свинца.

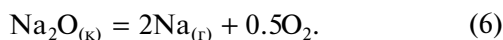
Расчет методом наименьших квадратов по уравнению Вант-Гоффа привел к значению стандартной энтальпии реакции (1), равному $\Delta_r H_T^\circ(1) = 409.6 \pm 7.0$ кДж/моль, величина которой, пересчитанная к $T = 298.15$ К, по данным [13], составила 417.8 ± 7.0 кДж/моль.

По найденным значениям стандартных энтальпий реакций (1)–(3) и известной энтальпии образования оксида цинка [14] по закону Гесса рассчитали стандартные энтальпии образования оксидов свинца $\text{PbO}_{(к)}$, $(\text{PbO})_{n(г)}$ и комплексных соединений

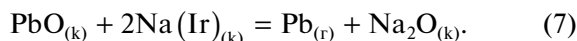
на основе оксидов свинца и цинка $\text{Pb}_n\text{Zn}_m\text{O}_{(n+m)}$ (табл. 4, 5).

Как видно из табл. 3, 5, полученные нами термодинамические характеристики оксидов свинца хорошо согласуются с большинством литературных данных, за исключением результатов, приведенных в работе [10], согласно которой газовая фаза над желтым оксидом свинца состоит из атомов свинца, молекул кислорода и оксида свинца PbO . Полученные данные могут быть связаны только с методикой проведения экспериментальных исследований [10]. В своей работе, выполненной эффузионным методом Кнудсена с масс-спектральным анализом газовой фазы, авторы использовали иридиевую ячейку Кнудсена. Безусловно, иридий – наилучший материал ячеек Кнудсена при исследовании химически активных соединений, в частности оксидов металлов, но только в том случае, если насыщенный пар над изучаемым соединением не содержит атомов или молекул металла. В противном случае последние будут растворяться при высоких температурах в материале (иридий, платина) камер Кнудсена. Этот процесс, как отмечалось многократно, приводит к заметным искажениям состава насыщенного пара [16–18] и термодинамическим характеристикам изучаемых соединений. Кроме того, подобная ситуация приводит к тому, что материал ячейки уже нельзя рассматривать как индивидуальный инертный металл, так как его свойства могут определяться химической

активностью растворенного металла. Согласно [10], иридиевая камера использовалась для исследования различных оксидов, включая оксиды щелочных металлов, а именно оксида натрия в интервале температур 1000–1100 К [19]. На основании даты публикации работы [19] можно предположить, что исследование Na_2O происходило в тот же период, что и PbO , и могло предшествовать ему. Процесс парообразования Na_2O протекает с переходом в газовую фазу атомов натрия и молекул кислорода [20, 21]:



Велика вероятность того, что в этих условиях иридиевая эффузионная камера будет содержать растворенный натрий, активность которого, учитывая массы камеры и исследуемой навески Na_2O , должна быть не выше 0.001–0.0005. Это предположение согласуется с результатами работ [22, 23], в которых изопиестическим методом исследовали взаимодействие паров цинка с металлической платиной и золотом. Так, при взаимодействии в течение 4–6 сут в областях, обогащенных платиной и золотом, активность растворенного цинка при температуре 1173 К составляла $a_{\text{Zn}}(\text{Pt}) = 0.016$ и $a_{\text{Zn}}(\text{Au}) = 0.04$. Согласно диаграмме Эллингама [24], в интервале температур 273–1800 К натрий является сильнейшим восстановителем в реакциях с оксидом свинца:



Расчет энергии Гиббса этой реакции при $T = 1110$ К и $a_{\text{PbO}} = 1$, $a_{\text{Na}} = 0.001$, $a_{\text{Na}_2\text{O}} = 1$, $P_{\text{Pb}} = 3.2 \times 10^{-5}$ атм приводит к отрицательному значению $\Delta G_{1110}^\circ = -32.0$ кДж/моль. Полученный результат позволяет дать вполне разумное объяснение результатам работы [10] – высокое содержание атомов свинца и отсутствие полимерных молекул в насыщенном паре. Первоначально высокие интенсивности ионного тока Pb^+ в наших исследованиях (табл. 1), по всей видимости, связаны с аналогичными причинами – содержанием незначительной примеси оксида натрия в керамической эффузионной камере, быстрое выгорание которого сопровождается установлением равновесного пара над оксидом свинца.

Необходимо отметить некоторое различие между работами Поповича [8] и Кнаке [9] с одной стороны и Семенихина [15], Дроворта [6], Казенаса [11] и данного исследования – с другой, связанное с содержанием тримерных молекул оксида свинца $(\text{PbO})_3$. Первая группа авторов [8, 9] считает, что в газовой фазе оксида свинца эти молекулы в измеримых количествах отсутствуют, а ионы Pb_3O_2^+ и Pb_3O_3^+ в масс-спектре образованы за счет диссоциативной ионизации молекул Pb_4O_4 . Данный вывод сделан при анализе энергий появ-

ления ионов и кривых эффективности ионизации. Используя аналогичный подход и исследуя температурные зависимости интенсивностей основных ионов масс-спектра, авторы второй группы [6, 11, 15] и настоящей работы пришли к выводу, что в насыщенном паре оксида свинца присутствуют тримерные молекулы. В пользу этого предположения говорят результаты исследования процессов парообразования оксида свинца. Как видно из табл. 3, значения энтальпий сублимации тримерных молекул, рассчитанные по ионным токкам Pb_3O_2^+ , Pb_3O_3^+ , заметно выше значений энтальпии сублимации тетрамерных молекул. Этот результат однозначно свидетельствует о присутствии в насыщенном паре тримерных молекул, которым в масс-спектре соответствуют в основном ионы Pb_3O_2^+ , Pb_3O_3^+ . Свое заключение авторы [8, 9] сделали, по всей видимости, основываясь на относительно высоком значении энергии появления (9.1 эВ) иона Pb_3O_3^+ , считая его осколочным ионом, образованным при диссоциативной ионизации тетрамерных молекул.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Как правило, надежность экспериментальных данных определяется совпадением термодинамических характеристик, рассчитанных по 2- и 3-му законам термодинамики. Но в данном исследовании при расчете стандартных энтальпий гетерофазных реакций и образования оксидов свинца и смешанных оксидов по экспериментальным данным использовали только 2-й закон термодинамики. Это связано с отсутствием надежных данных по молекулярным константам молекул оксидов в газовой фазе. Однако о корректности данного исследования можно судить по хорошему совпадению значения стандартной энтальпии образования кристаллического (желтого) оксида свинца, найденного в настоящей работе методом Кнудсена, с таковыми, найденными методом ЭДС [9, 25] и приведенными в справочниках [26, 27].

Эффузионным методом Кнудсена с масс-спектральным анализом состава газовой фазы исследован процесс парообразования двухкомпонентной системы $\text{PbO}-\text{ZnO}$.

Впервые установлено, что в насыщенном паре наряду с молекулами оксида свинца и его ассоциатов присутствуют молекулы смешанных оксидов с общей формулой $\text{Pb}_n\text{Zn}_m\text{O}_{(n+m)}$ ($n = 1, 2, 3$; $m = 1, 2$).

По 2-му закону термодинамики впервые рассчитаны стандартные энтальпии образования пяти смешанных оксидов: $\text{PbZnO}_{2(г)}$, $\text{PbZn}_2\text{O}_{3(г)}$, $\text{Pb}_2\text{ZnO}_{3(г)}$, $\text{Pb}_2\text{Zn}_2\text{O}_{4(г)}$, $\text{Pb}_3\text{ZnO}_{4(г)}$, оксидов свинца общей формулы $(\text{PbO})_{n(г)}$ и $\text{PbO}_{(к)}$, хорошо согласующиеся с большинством литературных данных.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Sayyeda M.I., Rammahb Y.S., Abouhaswab A.S. et al.* // *Physica B: Condens. Mater.* 2018. V. 548. P. 20. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2018.08.024>
2. *Sideka H.A.A., Elazoumia S.H., El-Mallawanyb R. et al.* // *J. Non-Cryst. Solids.* 2019. V. 523. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrsol.2019.119640>
3. *Ticha H., Schwarz J., Tichy L.* // *Mater. Chem. Phys.* 2019. V. 237. P. 121834. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2019.121834>
4. *Jak E., Decterov S.A., Wu P. et al.* // *Metall. Mater. Trans.* 1997. V. B28B. P. 1011. <https://doi.org/10.1007/s11663-997-0055-x>
5. *Shevchenko M.E., Jak E.* // *Calphad.* 2019. V. 64. P. 318. <https://doi.org/10.1016/j.calphad.2019.01.011>
6. *Drowart J., Colin R., Exsteen G.* // *Trans. Faraday Soc.* 1965. V. 61. № 511. P. 1376. <https://doi.org/10.1039/tf9656101376>
7. *Mann J.B.* // *J. Chem. Phys.* 1967. V. 46. P. 1646. <https://doi.org/10.1063/1.1840917>
8. *Popovic A., Lesar A., Gucek M., Bencze L.* // *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 1997. V. 11. P. 459. [https://doi.org/10.1002/\(sici\)1097-0231\(199703\)11:5<459::aid-rcm889>3.0.co;2-g](https://doi.org/10.1002/(sici)1097-0231(199703)11:5<459::aid-rcm889>3.0.co;2-g)
9. *Knacke O., Richthoven A.* // *Z. Phys. Chem.* 1994. № 187. S. 257. https://doi.org/10.1524/zpch.1994.187.part_2.257
10. *Kobertz D.* // *Calphad.* 2019. V. 65. P. 155. <https://doi.org/10.1016/j.calphad.2019.02.012>
11. *Казенас Е.К., Петров А.А.* // *Металлы.* 1996. № 4. С. 22.
12. *Lopatın S.I., Mıttova I.Ya., Gerasimov F.S. et al.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2006. V. 51. № 10. P. 1646. [*Лопатин С.И., Миттова И.Ю., Герасимов Ф.С. и др.* // *Журн. неорг. химии.* 2006. Т. 51. № 10. С. 1749.] <https://doi.org/10.1134/S0036023606100214>
13. *Термические константы веществ. Справочник / Под ред. Глушко В.П. М.: ВИНТИ, 1965. Т. IV. Кн. 2. 1970.*
14. *Термические константы веществ. Справочник / Под ред. Глушко В.П. М.: ВИНТИ, 1965. Т. VI. Кн. 2. 1972.*
15. *Семенухин А.Н., Рыков А.Н., Сидоров Л.Н.* // *Журн. физ. химии.* 1983. Т. 150. P. 1663.
16. *Gribchenkova N.A., Steblevsky A.B., Alikhanyan A.S.* // *J. Chem. Thermodynamics.* 2017. V. 1151. P. 6. <https://doi.org/10.1016/j.jct.2017.07.009>
17. *Gribchenkova N.A., Alikhanyan A.S.* // *J. Alloys Compd.* 2019. V. 778. P. 77.e82. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.11.136>
18. *Сморчков К.Г., Грибченкова Н.А., Алиханян А.С.* // *Журн. неорган. химии.* 2020. Т. 65. № 11. <https://doi.org/10.31857/S0044457X20110185>
19. *Kobertz D.* // *Calphad.* 2019. V. 64. P. 327. <https://doi.org/10.1016/j.calphad.2019.01.006>
20. *Hildenbrand D.L., Murad E.* // *J. Chem. Phys.* 1970. V. 53. № 9. P. 3403. <https://doi.org/10.1063/1.1674508>
21. *Steinberg M., Schofield K.A.* // *J. Chem. Phys.* 1991. V. 94. № 5. P. 3901. <https://doi.org/10.1063/1.460666>
22. *Sasaki H., Nagai T., Maeda M.* // *J. Alloys Compd.* 2010. V. 504. P. 475. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.05.146>
23. *Sasaki H., Miyake M., Maeda M.* // *J. Electrochem. Soc.* 2010. V. 157. P. E82. <https://doi.org/10.1149/1.3332468>
24. *Ellingham H.J.T.* // *J. Soc. Chem. Industry. Transactions and Communications.* 1944. P. 125. <https://doi.org/10.1002/jctb.5000630501>
25. *Bannister M.J.* // *J. Chem. Thermodyn.* 1984. V. 16. P. 787. [https://doi.org/10.1016/0021-9614\(84\)90063-6](https://doi.org/10.1016/0021-9614(84)90063-6)
26. *Wagman D.D.* *Nati. Bureau Standards Rep.* 1965. V. 89. P. 8919.
27. *JANAF Thermochemical Tables. Part II // J. Phys. Chem. Ref.* 1985. Suppl. 1. P. 1643.