

===== К 100-ЛЕТИЮ ЛАБОРАТОРИИ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ МГУ =====

УДК 536.631+544.31.031

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА $\text{Cu}(\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{O}_2)_2$. УНИВЕРСАЛЬНОЕ ОПИСАНИЕ ТЕПЛОЕМКОСТИ ДИПИВАЛОИЛМЕТАНАТОВ МЕТАЛЛОВ

© 2024 г. М. А. Беспятов^{а, *}, И. С. Черняйкин^а, Т. М. Кузин^а, П. А. Стабников^а, Н. В. Гельфонд^а

^аИнститут неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН, 630090 Новосибирск, Россия

*e-mail: bespyatov@niic.nsc.ru

Поступила в редакцию 20.11.2023 г.

После доработки 20.11.2023 г.

Принята к публикации 15.12.2023 г.

Теплоемкость комплекса бис-дипивалоилметаната меди ($\text{Cu}(\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{O}_2)_2$ или $\text{Cu}(\text{dpm})_2$; CAS номер: 14040-05-2) измерена в интервале температур от 5.440 до 313.271 К методом адиабатической калориметрии. В функциональном поведении теплоемкости в исследуемой области температур не было выявлено каких-либо аномалий, которые можно было бы связать с фазовыми переходами. Данные о теплоемкости использованы для расчета энтропии, приращения энтальпии и приведенной энергии Гиббса в интервале температур от 0 до 310 К. В результате проведенного анализа предложено универсальное описание теплоемкости для дипивалоилметанатов металлов в широкой области температур, которое может быть использовано для вычисления термодинамических характеристик еще неизученных объектов из данной олигандной группы бета-дикетонатов металлов.

Ключевые слова: теплоемкость, термодинамические функции, адиабатическая калориметрия, дипивалоилметанаты металлов

DOI: 10.31857/S0044453724090039, **EDN:** OOIECZ

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время активно развиваются технологии, основанные на химическом осаждении покрытий из газовой фазы (CVD). Использование этих технологий позволяет получать металлические, диэлектрические и другие покрытия высокого качества [1]. Бис-дипивалоилметанат меди ($\text{Cu}(\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{O}_2)_2$ или $\text{Cu}(\text{dpm})_2$; рис. 1) является перспективным прекурсором для получения тонких пленок методом CVD [2]. Этот комплекс обладает высокой летучестью и термической стабильностью газовой фазы в необходимом для CVD-технологий диапазоне температур [3, 4]. Однако многие важные термодинамические свойства $\text{Cu}(\text{dpm})_2$, необходимые для оптимизации технологических процессов с его участием, все еще остаются неизученными. В частности — отсутствуют данные о низкотемпературной теплоемкости для $\text{Cu}(\text{dpm})_2$. Эти данные позволяют определять такие важные фундаментальные свойства, как энтропия, приращение энтальпии, приведенная энергия Гиббса, и др. [5, 6], которые, в свою очередь, необходимы для оптимизации синтеза комплексов, исследования характеристик равновесия системы кристалл—газ и стабильности этих летучих соединений. На

базе низкотемпературных данных возможен расчет теплоемкости во всей области существования твердой фазы [7].

Возможности расчета термодинамических характеристик таких сложных объектов в рамках теоретического моделирования в настоящее время ограничены. Поэтому актуальной задачей является экспериментальное исследование термодинамических свойств дипивалоилметанатов металлов, а также поиск и выявление закономерностей в их поведении, которые бы давали возможность оценивать и вычислять эти характеристики для неизученных объектов.

В этой работе впервые представлены данные о теплоемкости бис-дипивалоилметаната меди в интервале температур от 5.440 до 313.271 К. На основе полученных данных были рассчитаны термодинамические функции (энтропия, приращение энтальпии и приведенная энергия Гиббса).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образец. Бис-дипивалоилметанат меди (CAS номер: 14040-05-2) получен по методике, подробно описанной в [8]. После синтеза продукт

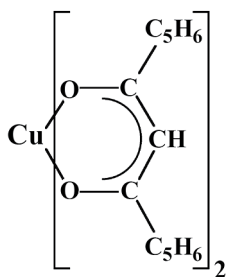


Рис. 1. Схема молекулы $\text{Cu}(\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{O}_2)_2$.

дополнительно очищали методом двойной сублимации в вакуумно-градиентной печи при $P \approx 7$ Па и $T \approx 445$ К. Чистота полученного в итоге образца не ниже 99.8%.

Образец $\text{Cu}(\text{dpm})_2$ при комнатной температуре представляет собой кристаллический порошок синего цвета. Элементный анализ образца на С, Н проведен на приборе Carlo-Erba 1106 (Италия); рассчитано: С – 61.4%, Н – 8.9%, найдено: С – 61.6%, Н – 8.9%. Содержание меди определяли с помощью атомно-абсорбционного спектрофотометра Z-8000 (Hitachi, Япония): рассчитано – 14.7%, обнаружено – $14.6 \pm 0.4\%$. Температура плавления образца, определенная на столике Кюфлера, составляет 462 ± 1 К, что согласуется с данными, представленными в [9]. ИК-спектры комплекса записаны на Фурье-спектрометре Scimitar 2000 (Agilent Technologies, США), в таблетках KBr, в диапазоне волновых чисел $400\text{--}4000\text{ см}^{-1}$. Термогравиметрические измерения проводили с использованием термовесов TG 209 F1 Iris (Netzsch, Германия). Дериватограмма и ИК-спектры показывают, что полученное вещество соответствует исследуемому классу соединений.

Рентгенофазовый анализ поликристаллов проводили на дифрактометре XRD-7000 (Shimadzu, Япония) при комнатной температуре ($\text{CuK}\alpha$, Ni-фильтр, диапазон $2\theta = 5^\circ\text{--}45^\circ$). По данным рентгенофазового анализа соединение однофазное; структура полученных кристаллов соответствует структуре $\text{Cu}(\text{dpm})_2$, определенной в работе [10], с параметрами решетки $a = 10.355 \pm 0.006$ Å, $b = (11.019 \pm 0.002)$ Å, $c = (1.772 \pm 0.006)$ Å, $\beta = (113.00 \pm 0.02)^\circ$; пространственная группа $P2_1/c$.

Измерение теплоемкости. Теплоемкость образца была измерена в интервале от 5.440 до 313.271 К адиабатическим методом с помощью изготовленного в лаборатории калориметра, детально описанного ранее [11,12]. Теплоемкость измеренных [12, 13] калориметром стандартных веществ (бензойной кислоты и меди) отклоняется от рекомендованных значений [14, 15] не более 0.9% – при $T < 20$ К, не более 0.23% – при $T > 20$ К.

Образец был помещен в калориметрическую ампулу и дегазирован в вакууме ($p \approx 1$ Па) при комнатной температуре в течение 2ч. После вакуумирования калориметрическая ампула с образцом была заполнена газообразным гелием ($p \approx 1.0$ кПа, $T \approx 297$ К) для улучшения теплообмена и герметизирована. Масса загруженного в ампулу образца составляла 5.149 г (в вакууме). Поправка на плавучесть была сделана на основе рентгеновской плотности образца [10]. Молярная масса, использованная для расчета молярной теплоемкости ($C_{p,m}$), была определена по формуле $\text{Cu}(\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{O}_2)_2$ как 430.09 г/моль.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Теплоемкость кристаллического образца бис-дипивалоилметаната меди была измерена методом импульсного нагрева в 82 точках диапазона температур от 5.440 до 313.271 К. Всего в этом диапазоне температур было проведено две серии экспериментов; полученные результаты в хронологическом порядке представлены в табл. 1. В функциональном поведении теплоемкости $\text{Cu}(\text{dpm})_2$ не наблюдается каких-либо аномалий, связанных с фазовыми переходами.

Полученные экспериментальные данные о теплоемкости были сглажены с помощью суммы функций Эйнштейна–Планка [16, 17]:

$$C_{p,m} \approx C_s = \sum_i^m \alpha_i C_E(x) \quad (1)$$

$$C_E(x) = \frac{3Rx^2 e^x}{(e^x - 1)^2}, \quad x = \frac{\Theta_i}{T},$$

где m – число членов в сумме; R – универсальная газовая постоянная; α_i и Θ_i – подгоночные параметры модели; и $C_E(x)$ – функция Эйнштейна–Планка. Для аппроксимации экспериментальных данных уравнением (1) использовалась программа CrFit , алгоритм которой детально описан в [18]. В табл. 2 представлены параметры α_i и Θ_i , полученные в результате аппроксимации экспериментальных данных $C_{p,m}$ с помощью уравнения (1). Среднеквадратичные отклонения экспериментальных точек $C_{p,m}(T)$ от полученной сглаженной кривой $C_s(T)$ составляют: 0.5% (5–19 К), 0.14% (20–313 К).

Сглаженная зависимость от температуры $C_s(T)$ была использована для расчета интегральных термодинамических функций ($\Delta_0^T S_m$ – энтропии, $\Delta_0^T H_m$ – разницы энтальпий и Φ_m – приведенной энергии Гиббса) в интервале 0–310 К. При расчетах предполагалось, что ниже 5.440 К, где экспериментальные данные отсутствуют, теплоемкость образца не содержит аномальных вкладов и подчиняется предельному закону Дебая ($C \sim T^3$ [19], см. рис. 2).

Таблица 1. Экспериментальные значения теплоемкости^a для кристаллического $\text{Cu}(\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{O}_2)_2$ (молярная масса: 430.09 г/моль)

T, K	$C_{p,m}, \text{Дж моль}^{-1}\text{K}^{-1}$	T, K	$C_{p,m}, \text{Дж моль}^{-1}\text{K}^{-1}$	T, K	$C_{p,m}, \text{Дж моль}^{-1}\text{K}^{-1}$
Серия 1		75.444	185.9	187.126	424.2
5.440	1.437	80.232	197.7	191.886	432.1
6.616	2.576	84.909	209.4	196.562	439.2
7.510	3.738	Серия 2		201.188	446.2
8.428	5.237	80.266	197.5	205.750	453.6
9.793	8.046	85.794	211.6	210.287	461.1
11.298	11.75	90.903	224.4	214.744	468.7
12.747	15.50	95.692	236.2	219.148	476.0
14.264	19.95	100.225	247.3	223.508	483.5
15.718	24.86	104.548	258.1	228.142	491.2
17.023	29.02	108.693	268.2	233.014	499.8
18.603	34.16	112.687	278.0	237.831	507.8
20.651	41.07	116.550	287.1	242.594	516.1
22.789	48.35	120.760	296.9	247.300	524.2
24.706	54.57	125.294	307.4	252.001	533.0
26.693	60.78	129.693	317.5	256.751	541.5
29.026	68.03	133.972	326.7	261.304	550.3
31.701	76.03	138.148	335.7	265.945	558.5
34.596	84.30	142.229	344.5	270.529	567.5
37.742	92.85	146.616	353.4	275.478	576.4
41.055	101.4	151.321	363.0	280.491	585.9
44.526	110.3	155.926	371.8	285.426	595.0
48.510	120.2	160.445	380.0	290.309	605.1
52.750	130.4	164.883	387.7	295.143	613.9
56.997	140.7	169.250	395.0	299.921	623.3
61.379	151.4	173.550	402.5	304.625	632.0
65.854	162.0	177.791	409.5	309.317	641.0
70.545	173.6	182.317	416.6	313.271	648.7

^aСтандартная неопределенность температуры $u(T) = 0.010 \text{ K}$; относительная расширенная (уровень достоверности 0.95) неопределенность теплоемкости $u_{c,r}(C_{p,m})$: 0.014 при $T \leq 20 \text{ K}$, 0.004 при $T > 20 \text{ K}$.

Значения термодинамических функций в интервале от 0 до 310 K представлены в табл. 3.

Мы провели сравнение полученных нами данных о теплоемкости для $\text{Cu}(\text{dpm})_2$ с данными по низкотемпературной теплоемкости для других изученных ранее [20–25] дипивалоилметанатов металлов (рис. 3а). Данные о теплоемкости $C_{p,m}(T)$ при низких температурах для $\text{Pd}(\text{dpm})_2$ [20], $\text{Co}(\text{dpm})_3$ [21], $\text{Al}(\text{dpm})_3$ [22], $\text{Zr}(\text{dpm})_4$ [23], $[\text{Eu}(\text{dpm})_3]_2$ [24], $[\text{Tb}(\text{dpm})_3]_2$ [25] получены адиабатическим методом.

На рис. 3б показана теплоемкость всех рассматриваемых дипивалоилметанатов металлов в координатах $C_{p,m}/(Rn) - T$ (где n — число атомов

Таблица 2. Оптимизированные базовые параметры (α_i, θ_i) для уравнения (1)

i	α_i	$U(\alpha_i)^a$	θ_i	$U(\theta_i)^a$
1	0.178	0.033	22.48	1.48
2	1.692	0.172	54.81	2.46
3	3.526	0.151	108.58	5.74
4	4.711	0.452	250.25	19.42
5	13.535	0.433	521.94	16.66
6	50.168	5.275	1789.09	61.89

^a Численное значение неопределенности типа А (уровень достоверности 0.95).

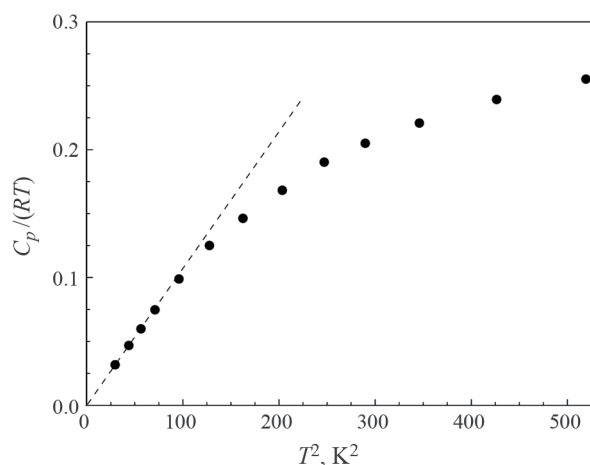


Рис. 2. Теплоемкость в координатах $C_{p,m}(T)/(RT)$ от T^2 для $\text{Cu}(\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{O}_2)_3$ в диапазоне температур 0–25 К: черные кружки — экспериментальные данные, пунктирная линия соответствует закону Дебая.

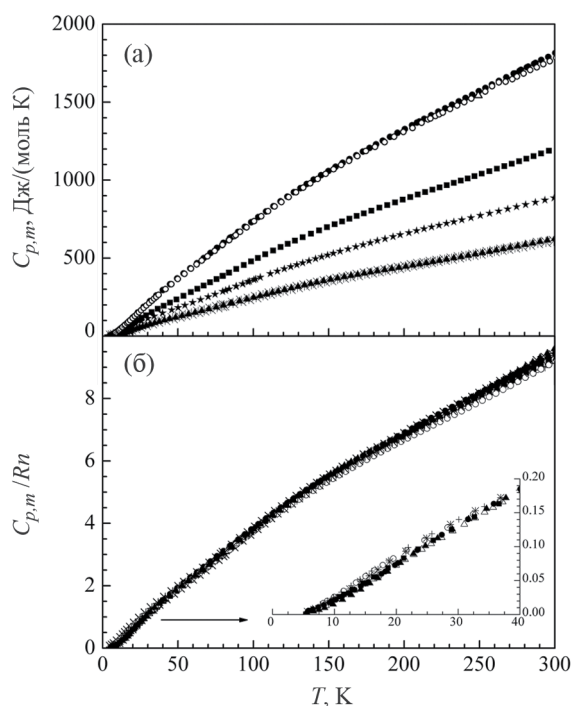


Рис. 3. Экспериментальная (а) и нормированная на число атомов (n) в молекуле (б) теплоемкость дипивалоилметанатов металлов: черные треугольники — $\text{Cu}(\text{dpm})_2$, снежинки — $\text{Pd}(\text{dpm})_2$ [20], пустые кружки — $\text{Co}(\text{dpm})_3$ [21], крестики — $\text{Al}(\text{dpm})_3$ [22], черные квадраты — $\text{Zr}(\text{dpm})_4$ [23], пустые треугольники — $[\text{Eu}(\text{dpm})_3]_2$ [24], черные кружки — $[\text{Tb}(\text{dpm})_3]_2$ [25].

в молекуле). Это соответствует представлению теплоемкости соединений при одинаковом числе степеней свободы. Как видно на рис. 3б, данные

о теплоемкости в широкой области температур для всех дипивалоилметанатов металлов практически совпадают. Все данные, представленные на рис. 3б в приведенных координатах, могут быть аппроксимированы уравнением Эйнштейна–Планка (1). В связи с этим функциональная зависимость теплоемкости во всей области рассматриваемых температур, включая температуру 298.15 К, для всех дипивалоилметанатов металлов может быть описана одним универсальным уравнением:

$$C_{\text{UNI}} = n \sum_i^m \beta_i C_E(x). \quad (2)$$

Параметры β_i и Θ_i , для уравнения (2) представлены в табл. 4. Относительные отклонения экспериментальных значений теплоемкости дипивалоилметанатов металлов от универсального описания (2) представлены на рис. 4.

Из уравнения (2) также следует более простое уравнение, которое удобно использовать для прогнозирования теплоемкости дипивалоилметанатов при $T=298.15$ К:

$$C_{p,m}(298.15 \text{ К}) = 9.288n. \quad (3)$$

Как видно на рис. 4, в интервале от ≈ 45 до ≈ 310 К отклонения экспериментальных данных от значений, рассчитанных по уравнению (2), не превышают 3%. Однако с большой долей вероятности можно ожидать, что выше 310 К уравнение (2) будет не применимо, так как на поведение теплоемкости будут оказывать влияние высокочастотная часть фононного спектра и ангармонические эффекты. Ниже ≈ 45 К наблюдается существенное различие в поведении теплоемкости этих комплексов, достигающее при 10 К $\approx 30\%$.

Дипивалоилметанаты металлов являются молекулярными кристаллами. Основной вклад в теплоемкость дипивалоилметанатов металлов дает фононная компонента. Теплоемкость этих комплексов может быть представлена в виде суммы двух компонент — межмолекулярной и внутримолекулярной. Межмолекулярные колебательные моды являются самыми низкочастотными и полностью возбуждаются в интервале от 0 до ≈ 45 К [26]. Поэтому при температурах выше ≈ 45 К компонента, связанная с межмолекулярными колебаниями, дает постоянный вклад в теплоемкость, близкий к значению $\approx 6R$, а вся остальная часть теплоемкости обуславливается поведением внутримолекулярной компоненты. Однако спектры межмолекулярных колебаний этих соединений существенно отличаются [26, 27], и при низких температурах (ниже ≈ 45 К) их вклад в теплоемкость будет иметь разное значение. Иллюстрацией этого является значительное расхождение теплоемкостей рассматриваемых соединений ниже 45 К, которое представлено на рис. 4.

Таблица 3. Молярные термодинамические функции (теплоемкость $C_{p,m}^\circ$, энтропия $\Delta_0^T S_m^\circ$, приращение эн-
 тальпии $\Delta_0^T H_m^\circ$, приведенная энергия Гиббса $\Phi_m^\circ = \Delta_0^T S_m^\circ - \Delta_0^T H_m^\circ / T$, молярная масса $M=430.09$ г/моль) для
 кристаллического $\text{Cu}(\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{O}_2)_2$ при давлении $p=0.1$ МПа

T, K	$C_{p,m}^\circ, \text{Дж моль}^{-1}\text{K}^{-1}$	$\Delta_0^T S_m^\circ, \text{Дж моль}^{-1}\text{K}^{-1}$	$\Delta_0^T H_m^\circ, \text{Дж моль}^{-1}$	$\Phi_m^\circ, \text{Дж моль}^{-1}\text{K}^{-1}$
5	1.112	0.6549	1.39	0.3770
10	8.490	3.210	21.88	1.022
15	22.39	9.137	97.31	2.650
20	38.92	17.81	250.1	5.309
25	55.52	28.30	486.6	8.836
30	70.99	39.81	803.4	13.03
35	85.30	51.84	1195	17.71
40	98.73	64.11	1655	22.74
45	111.5	76.49	2181	28.02
50	123.9	88.88	2769	33.49
60	148.0	113.6	4129	44.78
70	172.2	138.2	5730	56.38
80	196.9	162.8	7575	68.15
90	222.0	187.5	9669	80.03
100	247.2	212.2	12010	92.01
110	271.9	236.9	14610	104.1
120	295.6	261.6	17450	116.2
130	318.2	286.1	20520	128.3
140	339.4	310.5	23810	140.4
150	359.4	334.6	27300	152.6
160	378.1	358.4	30990	164.7
170	395.9	381.9	34860	176.8
180	412.9	405.0	38910	188.8
190	429.4	427.7	43120	200.8
200	445.6	450.2	47490	212.7
210	461.8	472.3	52030	224.5
220	478.1	494.2	56730	236.3
230	494.7	515.8	61590	248.0
240	511.6	537.2	66630	259.6
250	529.0	558.4	71830	271.1
260	546.9	579.5	77200	282.6
270	565.3	600.5	82800	294.0
280	584.2	621.4	88500	305.3
290	603.6	642.2	94500	316.5
298.15	$619.7 \pm 1.3^*$	$659.2 \pm 2.6^*$	$99400 \pm 400^*$	$325.7 \pm 1.3^*$
300	623.4	663.0	100600	327.7
310	643.6	683.8	106900	338.9

*Число после символа “ $\pm$ ” представляет собой числовое значение расширенной неопределенности с доверительной ве-
 роятностью 0.95.

Аналогичное поведение теплоемкости, норми-
 рованной на число атомов, было выявлено нами
 ранее [28] и для другой изолигандной группы

бета-дикетонатов металлов — для ацетилацето-
 натов металлов. Обнаруженные закономерности
 имеют общий характер, так как выявленные

Таблица 4. Оптимизированные базовые параметры (β_i , θ_i) для уравнения (2)

i	β_i	$U(\beta_i)^a$	θ_i	$U(\theta_i)^a$
1	0.0817	0.0586	248.10	104.52
2	0.4349	0.3029	1540.88	531.17
3	0.1947	0.0408	527.35	156.94
4	0.0547	0.0159	101.41	16.67
5	0.0232	0.0042	40.77	2.48

^aЧисленное значение неопределенности типа А (уровень достоверности 0.95).

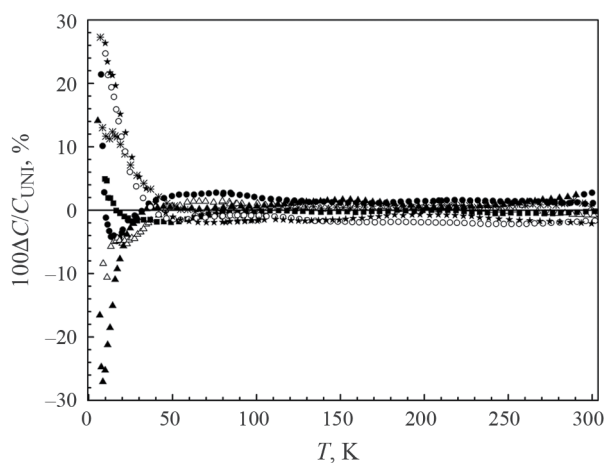


Рис. 4. Отклонения ($\Delta C = C_{p,m} - C_{UNI}$) экспериментальных значений теплоемкости дипивалоилметанатов металлов от универсального описания C_{UNI} (2): черные треугольники – $Cu(dpm)_2$, снежинки – $Pd(dpm)_2$, пустые кружки – $Co(dpm)_3$, крестики – $Al(dpm)_3$, черные квадраты – $Zr(dpm)_4$, пустые треугольники – $[Eu(dpm)_3]_2$, черные кружки – $[Tb(dpm)_3]_2$.

признаки, порождающие такое поведение, связаны с особенностями поведения межмолекулярных и внутримолекулярных компонент изолигандных групп. Таким образом, можно полагать, что рассмотренные закономерности поведения теплоемкости будут наблюдаться для всех рядов бета-дикетонатов металлов, объединенных в изолигандные группы.

Полученные результаты могут быть использованы для прогнозирования термодинамических характеристик в широкой области температур для еще неизученных дипивалоилметанатов металлов, а также для обобщения ранее [20, 25, 29] обнаруженных закономерностей в поведении термодинамических свойств бета-дикетонатов металлов.

Исследование выполнено при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (проект № 121031700314-5).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zhang J., Wang F., Shenoy V.B., et al. // Mater. Today. 2020. V. 40. P. 132. <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2020.06.012>
2. Mukhopadhyay S., Shalini K., Devi A., Shivashankar S. // Bull. Mater. Sci., 2002. V. 25. P. 391. <http://dx.doi.org/10.1007/BF02708016>
3. Ribeiro Da Silva M.A.V., Ribeiro Da Silva M.D.M.C., Carvalho A.P.S.M.C., et al. // J. Chem. Therm. 1984. V. 16. P. 137. [https://doi.org/10.1016/0021-9614\(84\)90146-0](https://doi.org/10.1016/0021-9614(84)90146-0)
4. Johnson M.G., Selvakumar J., Nagaraja K.S. // Thermochim. Acta. 2009. V. 495. P. 38. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2009.05.014>
5. Смирнова Н.Н., Маркин А.В., Сологубов С.С., и др. // Журн. физ. химии. 2022. Т. 96. С. 1118. <https://doi.org/10.31857/S0044453722080210> (Smirnova N.N., Markin A.V., Sologubov S.S. et al. // Rus. J. Phys. Chem. A. 2022. V. 96. P. 1637.) <https://doi.org/10.1134/S0036024422080210>
6. Гоголь Д.Б., Таймасова Ш.Т., Бисенгалиева М.Р., и др. // Там же. 2022. Т. 96. С. 1273. <https://doi.org/10.31857/S0044453722090102> (Gogol D.B., Taimassova Sh.T., Bissengaliyeva M.R. et al. // Ibid. 2022. V. 96. P. 1872.) <https://doi.org/10.1134/S0036024422090102>
7. Kuzin T.M., Bespyatov M.A., Naumov V.N., et al. // Thermochim. Acta. 2015. V. 602. P. 49. <http://dx.doi.org/10.1016/j.tca.2015.01.008>
8. Стабников П.А. // Журн. общ. химии. 2013. Т. 83. С. 1713. (Stabnikov P.A. // Russ. J. Gen. Chem. 2013. V. 83. P. 1919.) <https://doi.org/10.1134/S1070363213100204>
9. Moshier R.W., Sievers R.E. "Gas Chromatography of Metal Chelates". Oxford: Pergamon Press. 1966. P. 175.
10. Sans-Lenain S., Gleizes A. // Inorg. Chim. Acta. 1993. V. 211. P. 67. [https://doi.org/10.1016/S0020-1693\(00\)82845-5](https://doi.org/10.1016/S0020-1693(00)82845-5)
11. Наумов В.Н., Ногтева В.В. // Приборы и техника эксперимента. 1985. Т. 28. № 5. С. 186. (Naumov V.N., Nogteva V.V. // Instrum. Exp. Tech. 1985. V. 28. P. 1194.)
12. Bespyatov M.A. // J. Chem. Eng. Data. 2020. V. 65. P. 5218. <https://doi.org/10.1021/acs.jced.0c00391>
13. Drebuschak V.A., Naumov V.N., Nogteva V.V., et al. // Thermochim. Acta. 2000. V. 348. P. 33. [https://doi.org/10.1016/S0040-6031\(99\)00453-0](https://doi.org/10.1016/S0040-6031(99)00453-0)
14. Rybkin N.P., Orlova M.P., Baranyuk A.K., et al. // Meas. Tech. 1974. V. 17. P. 1021. <https://doi.org/10.1007/BF00811877>

15. *Sabbah R., Xu-wu A., Chickos J.S., et al.* // *Thermochim. Acta* 1999. V. 331. P. 93.
[https://doi.org/10.1016/S0040-6031\(99\)00009-X](https://doi.org/10.1016/S0040-6031(99)00009-X)
16. *Voskov A.L., Kutsenok I.B., Voronin G.F.* // *Calphad*. 2018. V. 61. P. 50.
<https://doi.org/10.1016/j.calphad.2018.02.001>
17. *Перевошиков А.В., Коваленко Н.А., Успенская И.А.* // *Журн. физ. химии*. 2023. Т. 97. С. 486.
<https://doi.org/10.31857/S0044453723040234>
(*Perevoshchikov A.V., Kovalenko N.A., Uspenskaya I.A.* // *Russ. J. Phys. Chem.* 2023. V. 97. P. 565.)
<https://doi.org/10.1134/S0036024423040222>
18. *Восков А.Л.* // *Журн. физ. химии*. 2022. Т. 96. С. 1296.
<https://doi.org/10.31857/S0044453722090308>
(*Voskov A.L.* // *Rus. J. Phys. Chem. A*. 2022. V. 96. P. 1895.)
<https://doi.org/10.1134/S0036024422090291>
19. *Debye P.* // *Ann. Phys.* 1912. V. 344. P. 789.
20. *Беспяттов М.А., Черняйкин И.С., Кузин Т.М., Гельфонд Н.В.* // *Журн. физ. химии*. 2022. Т. 96. С. 1266.
<https://doi.org/10.31857/S0044453722090047>
(*Bespyatov M.A., Cherniaikin I.S., Kuzin T.M., Gelfond N.V.* // *Rus. J. Phys. Chem. A*. 2022. V. 96. P. 1865.)
<https://doi.org/10.1134/S0036024422090047>
21. *Черняйкин И.С., Беспяттов М.А., Доровских С.И. и др.* // *Журн. неорган. химии*. 2020. Т. 65. С. 603.
22. (*Chernyaykin I.S., Bespyatov M.A., Dorovskikh S.I. et al.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2020. V. 65. P. 1.)
<https://doi.org/10.1134/S0036023620050058>
Bespyatov M.A., Chernyaikin I.S., Naumov V.N. et al. // *Thermochim. Acta*. 2014. V. 596. P. 40.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.tca.2014.09.017>
23. *Bespyatov M.A., Cherniaikin I.S., Zherikova K.V. et al.* // *J. Chem. Thermodynamics*. 2017. V. 110. P. 171.
<https://doi.org/10.1016/j.jct.2017.02.026>
24. *Bespyatov M.A., Cherniaikin I.S., Stabnikov P.A. et al.* // *Ibid.* 2020. V. 140. P. 105904.
<https://doi.org/10.1016/j.jct.2019.105904>
25. *Bespyatov M.A.* // *Ibid.* 2020. V. 147. P. 106123.
<https://doi.org/10.1016/j.jct.2020.106123>
26. *Naumov V.N., Frolova G.I., Bespyatov M.A. et al.* // *Thermochim. Acta*. 2005. V. 436. P. 135.
<https://doi.org/10.1016/j.tca.2005.03.016>
27. *Naumov V.N., Nemov N.A., Frolova G.I., et al.* // *Comput. Mater. Sci.* 2006. V. 36. P. 238.
<https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2005.02.020>
28. *Bespyatov M.A.* // *J. Chem. Thermodynamics*. 2019. V. 137. P. 1.
<https://doi.org/10.1016/j.jct.2019.05.010>
29. *Bespyatov M.A.* // *J. Chem. Eng. Data*. 2020. V. 65. P. 5218.
<https://doi.org/10.1021/acs.jced.0c00391>