

## НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА БИС-ГЕКСАФТОРАЦЕТИЛАЦЕТОНАТА ПАЛЛАДИЯ

© 2024 г. М. А. Беспятов<sup>а, \*</sup>, Т. М. Кузин<sup>а</sup>, Д. С. Шевелев<sup>а, b</sup>, Н. В. Гельфонд<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Институт неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН, 630090, Новосибирск, Россия

<sup>b</sup>Новосибирский государственный технический университет, 630073, 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 бис-гексафторацетилацетоната палладия ( $\text{Pd}(\text{C}_5\text{HF}_6\text{O}_2)_2$ ; CAS номер: 64916-48-9) измерена адиабатическим методом в интервале от 6.088 до 307.596 К. Полученные данные использованы для вычисления термодинамических функций (энтропия, приращение энтальпии и приведенная энергия Гиббса) в интервале от 0 до 310 К. В функциональном поведении теплоемкости обнаружена аномалия в интервале 145–285 К с максимумом при температуре  $T \approx 225$  К, которая указывает на наличие фазового перехода второго рода в данном диапазоне температур. Аномальные вклады в энтропию и энтальпию были вычислены.

*Ключевые слова:* теплоемкость, термодинамические функции, фазовый переход, адиабатическая калориметрия, бета-дикетонаты палладия

DOI: 10.31857/S0044453724090055, EDN: OOE00J

### ВВЕДЕНИЕ

Бис-гексафторацетилацетонат палладия ( $\text{Pd}(\text{C}_5\text{HF}_6\text{O}_2)_2$ ) относится к классу комплексов переходных металлов с бета-дикетонами, которые кристаллизуются в решетках молекулярного типа [1, 2].  $\text{Pd}(\text{C}_5\text{HF}_6\text{O}_2)_2$  обладает низкой температурой плавления ( $\approx 368$  К [3]), а также способностью переходить из конденсированной фазы в газообразную фазу при умеренных температурах (выше  $\approx 320$  К [3]) без разложения молекул.

Благодаря этим свойствам, бис-гексафторацетилацетонат палладия является перспективным прекурсором для изготовления методом химического осаждения из газовой фазы тонких пленок и наноструктур на основе палладия [4–6], которые обладают широким потенциалом применений в области наноэлектроники, катализа, водородной энергетики и др. [7–9]

Большой прикладной потенциал и перечисленные особенности в поведении физико-химических свойств объясняют существующий в настоящее время повышенный научный интерес к  $\text{Pd}(\text{C}_5\text{HF}_6\text{O}_2)_2$ . Однако термодинамические свойства в области низких температур, в частности теплоемкость, до настоящей работы для этого комплекса не исследовались. Между тем, исследование теплоемкости актуально, так как оно дает ценную информацию о термодинамических

функциях (энтропии, энтальпии, энергии Гиббса и др.) [10, 11] соединений, об анизотропии кристаллической структуры [12, 13], о фазовых переходах [14], о ключевых параметрах фононного спектра [15], а также являются основой для расчетных методов [16].

Целью настоящей работы являлось получение новых прецизионных данных о теплоемкости для бис-гексафторацетилацетоната палладия адиабатическим методом в интервале от 6.088 до 307.596 К. Полученные экспериментальные данные были использованы для исследования фазовой стабильности комплекса, а также для расчета термодинамических свойств (энтропии, приращения энтальпии и приведенной энергии Гиббса) в интервале от 0 до 310 К.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

*Образец.* Образец бис-гексафторацетилацетоната палладия ( $\text{Pd}(\text{C}_5\text{HF}_6\text{O}_2)_2$  или  $\text{Pd}(\text{hfa})_2$ ; CAS номер: 64916-48-9) был синтезирован в ИНХ СО РАН согласно методике, подробно описанной в [2, 3]. После синтеза препарат был дополнительно очищен методом двойной пересублимации в вакуумной градиентной печи при  $T \approx 345$  К. Визуально образец  $\text{Pd}(\text{hfa})_2$  представляет собой кристаллический порошок оранжевого (при комнатной температуре) цвета.

Синтезированный образец был охарактеризован методами инфракрасной абсорбционной спектроскопии, рентгенофазового анализа, ЯМР и элементного анализа.

ИК-спектр комплекса регистрировали при комнатной температуре с помощью Фурье-спектрометра Scimitar 2000 (Agilent Technologies, США) в таблетках KBr в диапазоне волновых чисел 400–4000  $\text{см}^{-1}$ . Полученные данные согласуются с представленными в литературе [3]; других полос поглощения не обнаружено.

Рентгенофазовый анализ поликристаллического образца был сделан при комнатной температуре ( $\text{CuK}\alpha$ , диапазон  $2\theta = 5^\circ - 60^\circ$ ) на дифрактометре XRD-7000 (Shimadzu, Япония). Полученная экспериментальная дифрактограмма полностью соответствует теоретической, рассчитанной из данных [1] для монокристаллического  $\text{Pd}(\text{hfa})_2$ .

Спектр ЯМР был получен на спектрометре MSL-300 (Bruker, США) при комнатной температуре; в качестве растворителя использовали  $\text{CDCl}_3$ .  $^1\text{H}$ -ЯМР (ppm): 6.32 (m, CH),  $^{19}\text{F}$ -ЯМР (ppm): –3.88 (s,  $\text{CF}_3$ ).

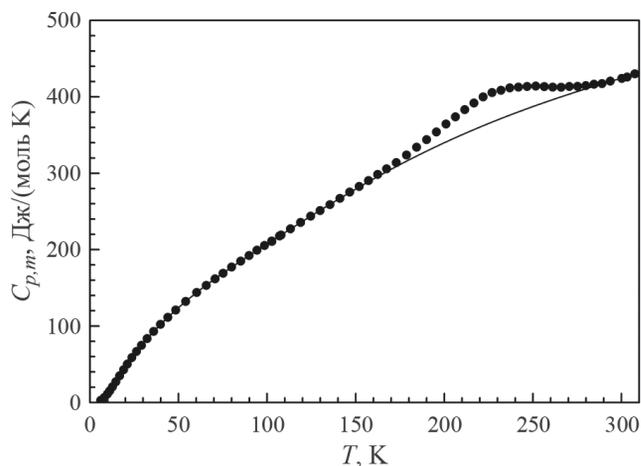
Химический анализ (анализатор Carlo Erba 1106, Италия) очищенного образца показал, что состав C, H и F соответствует расчетному в пределах точности анализа (менее 0.2%).

Температура плавления  $\text{Pd}(\text{hfa})_2$  была определена на столике Кофлера и составляет  $368 \pm 1$  К, что согласуется с литературными данными [3].

Массовая доля основного вещества в образце составляла не менее 99.8%.

**Измерение теплоемкости.** Теплоемкость образца была измерена в интервале от 6.088 до 307.596 К адиабатическим методом. Вакуумный адиабатический калориметр был изготовлен в ИНХ СО РАН и описан ранее [17, 18]. Надежность калориметрического прибора была подтверждена измерениями теплоемкости меди и бензойной кислоты [17–19]. Относительные отклонения полученных данных от рекомендуемых [20, 21] составили: менее 0.9% – при  $T < 20$  К, менее 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 3 ч. После вакуумирования калориметрическая ампула с образцом была заполнена газообразным гелием ( $p \approx 1.0$  кПа,  $T \approx 293$  К) для улучшения теплообмена и герметизирована. Масса загруженного в ампулу образца составляла 4.962 г (в вакууме). Поправка на плавучесть была сделана на основе рентгеновской плотности образца [1]. Теплоемкость исследуемого вещества вычислялась как разность между экспериментально определяемой теплоемкостью калориметра с веществом и теплоемкостью пустого калориметра, измерявшейся в отдельных



**Рис. 1.** Теплоемкость  $\text{Pd}(\text{C}_5\text{HF}_6\text{O}_2)_2$ : точки — экспериментальные данные; линия — рассчитанные значения регулярной компоненты по уравнению (1).

экспериментах. Молярная масса, использованная для расчета молярной теплоемкости ( $C_{p,m}$ ), была определена по формуле  $\text{Pd}(\text{C}_5\text{HF}_6\text{O}_2)_2$  как 520.52 г/моль.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Теплоемкость образца бис-гексафторацетилатоната палладия была измерена методом импульсного нагрева в 70 точках диапазона температур от 6.088 до 307.596 К. Всего в этом диапазоне температур было проведено две серии экспериментов. Серии измерений теплоемкости  $C_{p,m}$  в табл. 1 представлены в хронологическом порядке: Серия 1 была выполнена после охлаждения образца от комнатной температуры до температуры кипения жидкого гелия, Серия 2 — от комнатной температуры до температуры кипения жидкого азота). Серии измерений теплоемкости хорошо (в пределах неопределенности измерений) согласуются между собой (рис. 1).

Как видно на рис. 1, в функциональном поведении теплоемкости  $\text{Pd}(\text{hfa})_2$  в интервале 145–285 К наблюдается размытая аномалия Н-типа (по классификации аномалий, предложенной в [22]).

Вид аномалии указывает на наличие фазового перехода в данном температурном диапазоне. Термографический анализ (т.е. непрерывный нагрев калориметрической ампулы в адиабатическом режиме с низкой скоростью  $\sim 0.05$  К/мин), проведенный в окрестности аномалии, не выявил признаков фазового перехода первого рода, что дает нам основание предполагать, что мы наблюдаем фазовый переход второго рода.

Разделение экспериментальной теплоемкости ( $C_{p,m}$ ) на регулярную ( $C_{\text{reg}}$ ) и аномальную ( $C_{\text{an}}$ ) части было выполнено с помощью подхода, детально

**Таблица 1.** Экспериментальные значения теплоемкости<sup>a</sup> для кристаллического Pd(C<sub>5</sub>HF<sub>6</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub> (M=520.52 г/моль)

T, К	C <sub>p,m</sub> , Дж моль <sup>-1</sup> К <sup>-1</sup>	T, К	C <sub>p,m</sub> , Дж моль <sup>-1</sup> К <sup>-1</sup>	T, К	C <sub>p,m</sub> , Дж моль <sup>-1</sup> К <sup>-1</sup>
Серия 1		85.079	184.8	195.533	354.0
6.088	2.712	89.825	192.2	200.953	364.5
8.136	6.467	94.296	199.4	206.290	373.8
9.883	11.17	98.549	205.4	211.545	383.2
11.152	15.25	102.617	211.0	216.742	391.9
12.668	20.44	106.999	217.7	221.871	399.9
14.601	27.18	Серия 2		226.945	405.5
16.709	34.73	102.729	210.7	231.962	408.6
18.975	42.84	107.891	219.0	236.923	411.7
21.118	50.19	113.198	227.2	241.855	412.8
23.682	58.64	118.926	235.5	246.746	413.6
26.307	66.65	124.587	243.6	251.601	414.0
29.088	74.63	129.943	251.1	256.387	413.4
32.339	83.59	135.452	258.9	261.181	412.7
35.966	92.92	141.120	267.0	265.930	412.6
39.868	102.1	146.632	275.4	270.599	413.5
44.046	111.4	152.007	282.7	275.274	413.7
48.483	120.9	157.260	290.5	279.915	414.5
54.113	132.1	162.403	298.4	284.536	416.4
60.261	143.9	167.446	305.8	289.069	417.3
65.687	153.1	172.886	313.9	293.695	420.5
70.666	161.7	178.709	323.8	300.241	424.1
75.178	169.0	184.416	334.0	303.190	425.9
79.982	177.1	190.021	343.9	307.596	430.0

<sup>a</sup>Стандартная неопределенность температуры  $u(T) = 0.010$  К; относительная расширенная (уровень достоверности 0.95) неопределенность теплоемкости  $u_{c,r}(C_{p,m})$ : 0.011 при  $T \leq 20$  К, 0.004 при  $T > 20$  К.

описанного в работе [23]. В рамках этого подхода были аппроксимированы экспериментальные данные, не включающие аномальную область, с помощью суммы функций Эйнштейна–Планка и полинома первой степени:

$$C_{p,m} \approx C_{\text{reg}} = \sum_i^m \alpha_i C_E(x) + Ra \frac{T}{T_0} \quad (1)$$

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

где  $m$  – количество членов в сумме;  $R$  – универсальная газовая постоянная,  $T_0 = 298.15$  К;  $\alpha_i$ ,  $\Theta_i$  и  $a$  – подгоночные параметры модели;  $C_E(x)$  – функция Эйнштейна–Планка. В результате аппроксимации экспериментальных данных  $C_{p,m}$  с помощью уравнения (1) получены следующие параметры:  $a = 10.62 \pm 0.22$ ;  $\alpha_i$  и  $\Theta_i$  – представлены в табл. 2. Среднеквадратичные отклонения экспериментальных точек,

находящихся вне области аномалии (145–285 К), от сглаженных значений составили 0.18%. Для расчетов использовалась программа CpFit [24].

Регулярное поведение теплоемкости в области аномалии ( $C_{\text{reg}}$ , рис. 1) было рассчитано с помощью уравнения (1) по полученным в результате аппроксимации параметрам. Аномальная часть теплоемкости  $C_{\text{an}}$  (рис. 2) была получена как разность между экспериментальными значениями  $C_{p,m}$  и вычисленной  $C_{\text{reg}}$ . Как видно на рис. 2, аномалия в максимуме при  $T \approx 225$  К достигает  $\approx 11\%$  (рис. 2) от регулярного поведения теплоемкости.

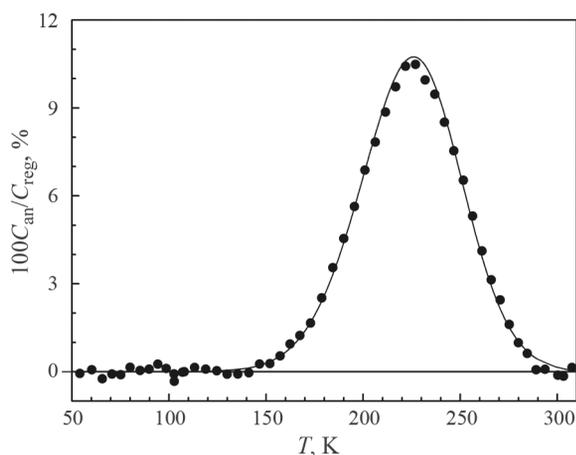
Аномальная часть теплоемкости ( $C_{\text{an}}$ ) в интервале 145–285 К была аппроксимирована с помощью предложенного в работе [24] уравнения для асимметричного колоколообразного пика:

$$\frac{C_{\text{an}}}{R} = \frac{b_1 e^{-x^2}}{1 + e^{-b_2 x}}; \quad x = \frac{T - b_3}{b_4}. \quad (2)$$

**Таблица 2.** Оптимизированные базовые параметры ( $\alpha_i$ ,  $\theta_i$ ) для уравнения (1)

$i$	$\alpha_i$	$U(\alpha_i)^a$	$\theta_i$	$U(\theta_i)^a$
1	2.810	0.073	103.221	2.891
2	7.828	0.163	658.735	12.327
3	3.626	0.113	253.150	9.300
4	1.939	0.067	49.778	0.567

<sup>a</sup> Численное значение неопределенности типа А (уровень достоверности 0.95).

**Рис. 2.** Аномальный вклад ( $C_{an} = C_{p,m} - C_{reg}$ ) относительно регулярной компоненты ( $C_{reg}$ ) теплоемкости  $\text{Pd}(\text{C}_3\text{HF}_6\text{O}_2)_2$ ; точки — экспериментальные данные; линия — рассчитанные значения по уравнению (2).

Коэффициенты  $b_i$  в уравнении (2) находятся методом наименьших квадратов. В табл. 3 представлены значения параметров  $b_i$ , полученные в результате описания аномальной части теплоемкости  $C_{an}$  с помощью уравнения (2). Среднеквадратичное отклонение экспериментальных значений аномальной части теплоемкости от рассчитанных по уравнению (2) составляет 0.20%.

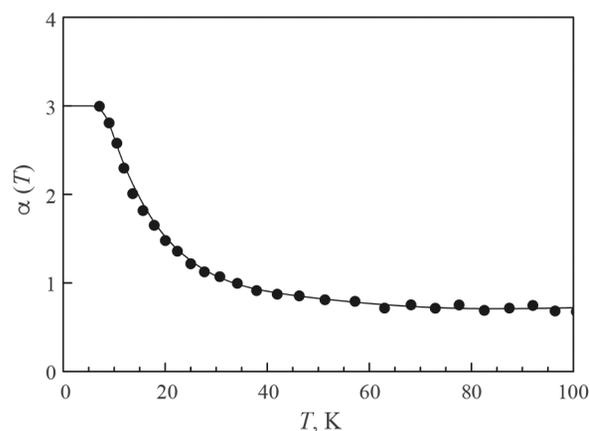
В результате проведенного описания с помощью уравнений (1) и (2) были получены сглаженные значения экспериментальной теплоемкости во всей исследуемой области температур. Среднеквадратичные отклонения всех экспериментальных точек  $C_{p,m}(T)$  от полученной сглаженной кривой составляют 0.19%.

Для вычисления термодинамических функций необходимы данные о теплоемкости вплоть до 0 К. Ввиду отсутствия экспериментальных данных для температур ниже 6.088 К была выполнена экстраполяция экспериментальных данных к 0 К. Для выбора метода экстраполяции теплоемкости к 0 К мы рассчитали степень нарастания

**Таблица 3.** Оптимизированные параметры  $b_i$  для уравнения (2)

$i$	$b_i$	$U(b_i)^a$
1	7.701	0.503
2	-2.360	0.557
3	243.575	3.326
4	44.824	2.109

<sup>a</sup> Численное значение неопределенности типа А (уровень достоверности 0.95).

**Рис. 3.** Температурная зависимость параметра  $\alpha(T)$ , характеризующую степень нарастания экспериментальной теплоемкости  $C_{p,m}$  для  $\text{Pd}(\text{C}_3\text{HF}_6\text{O}_2)_2$ .

экспериментальной теплоемкости  $\alpha(T)$  [13] вблизи нуля. Параметр  $\alpha(T)$  используется [13, 25] для анализа кривой теплоемкости при низких температурах и изучения анизотропии кристаллической решетки исследуемого вещества.

На рис. 3 представлена зависимость  $\alpha(T)$ , которая вычислялась по формуле [13]:

$$\alpha(T) = \ln \frac{C_{p,m}(T_{i+1})}{C_{p,m}(T_i)} \bigg/ \ln \frac{T_{i+1}}{T_i}, \quad (3)$$

$$T = \frac{T_i + T_{i+1}}{2}.$$

Как видно на рис. 3, при понижении температуры параметр  $\alpha$  возрастает и стремится к предельному значению, соответствующему модели Дебая для трехмерных кристаллических структур ( $\alpha = 3$  [13]). В связи с этим при расчетах термодинамических функций предполагалось, что теплоемкость ниже 6.088 К подчиняется предельному закону Дебая ( $C \sim T^3$  [26]).

**Таблица 4.** 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  $M=520.52$  г/моль) для кристаллического  $\text{Pd}(\text{C}_5\text{HF}_6\text{O}_2)_2$  при давлении  $p=0.1$  МПа

$T$ , К	$C_{p,m}^{\circ}$ Дж моль <sup>-1</sup> К <sup>-1</sup>	$\Delta_0^T S_m^{\circ}$ Дж моль <sup>-1</sup> К <sup>-1</sup>	$\Delta_0^T H_m^{\circ}$ Дж моль <sup>-1</sup>	$\Phi_m^{\circ}$ Дж моль <sup>-1</sup> К <sup>-1</sup>
6	2.609	0.869	3.912	0.2173
10	11.58	3.972	29.73	1.000
15	28.62	11.80	129.2	3.192
20	46.37	22.48	316.9	6.637
25	62.76	34.63	590.6	11.00
30	77.30	47.38	941.4	16.00
35	90.32	60.29	1361	21.41
40	102.3	73.14	1843	27.07
45	113.5	85.84	2383	32.90
50	124.0	98.35	2977	38.82
60	143.3	122.7	4315	50.78
70	160.8	146.1	5837	62.74
80	176.9	168.7	7526	74.58
90	192.3	190.4	9372	86.25
100	207.3	211.4	11370	97.72
110	222.2	231.9	13520	109.0
120	236.9	251.8	15810	120.1
130	251.5	271.4	18250	131.0
140	265.8	290.5	20840	141.7
150	280.1	309.4	23570	152.2
160	294.5	327.9	26440	162.6
170	309.5	346.2	29460	172.9
180	325.7	364.3	32640	183.0
190	343.5	382.4	35980	193.0
200	362.6	400.5	39510	203.0
210	381.7	418.7	43230	212.8
220	398.0	436.8	47140	222.6
230	409.0	454.8	51180	232.3
240	413.6	472.3	55290	241.9
250	413.4	489.2	59430	251.5
260	412.0	505.4	63560	260.9
270	412.2	520.9	67680	270.3
280	414.8	536.0	71810	279.5
290	419.4	550.6	75980	288.6
298.15	424.0±1.7*	562.3±2.2*	79400±300*	295.9±1.2*
300	425.0	564.9	80200	297.6
310	431.1	578.9	84500	306.4

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

Термодинамические функции ( $\Delta_0^T S_m$  – энтропия,  $\Delta_0^T H_m$  – приращение энтальпии,  $\Phi_m$  – приведенная энергия Гиббса) рассчитывались по следующим уравнениям:

$$\Delta_0^T S_m = \int_0^T \frac{C_{p,m}}{T} dT, \quad (4)$$

$$\Delta_0^T H_m = \int_0^T C_{p,m} dT, \quad (5)$$

$$\Phi_m = \Delta_0^T S_m^o - \frac{\Delta_0^T H_m^o}{T}. \quad (6)$$

Данные о теплоемкости, полученные в результате сглаживания и экстраполяции до 0 К, были использованы для расчета термодинамических функций в интервале температур от 0 до 310 К. Результаты расчетов представлены в табл. 4.

Аномальные вклады в энтропию и энтальпию равны:  $\Delta S_{\text{ан}} = 11.2 \pm 0.9$  Дж моль<sup>-1</sup> К<sup>-1</sup>,  $\Delta H_{\text{ан}} = 2520 \pm 210$  Дж моль<sup>-1</sup>. Отметим, что значение аномальной части энтропии в пределах неопределенности совпадает со значением  $R \ln(4)$ . Опираясь на эти данные, можно предположить, что мы наблюдаем фазовый переход типа “порядок-беспорядок”. Энтропия для данного типа фазовых переходов приближается к величине  $R \ln(N_2/N_1)$ , где  $N_2/N_1$  – отношение чисел состояний статистической неупорядоченности в обеих фазах. Так как полученное значение аномальной энтропии близко к  $R \ln(4)$ , то в нашем случае  $N_2/N_1=4$ . В связи с тем, что других фазовых переходов в области низких температур не выявлено, можно считать, что низкотемпературная фаза является упорядоченной ( $N_1=1$ ), следовательно для высокотемпературной фазы число состояний –  $N_2=4$ . Таким образом, выявленный фазовый переход может быть объяснен возникновением в высокотемпературной фазе разориентаций молекул  $\text{Pd}(\text{hfa})_2$  по четырем положениям. Для более детального выяснения природы наблюдаемого фазового перехода требуется проведение отдельного специализированного исследования, посвященного этому вопросу.

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

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Siedle A.R., Newmark R.A., Pignolet L.H.* // Inorg. Chem. 1983. V. 22. P. 2281. <https://doi.org/10.1021/ic00158a012>

2. *Жаркова Г.И., Игуменов И.К., Тюкалевская Н.М.* // Координац. химия. 1988. Т. 14. С. 67. (*Zharkova G.I., Igumenov I.K., Tyukalevskaya N.M.* // Soviet J. of Coordination Chemistry. 1988. T. 14. C. 42.)

3. *Жаркова Г.И., Стабников П.А., Сысоев С.А., и др.* // Журн. структур. химии. 2005. Т. 46. С. 328. (*Zharkova G.I., Stabnikov P.A., Sysoev S.A., et al.* // J. Struct. Chem. 2005. V. 46. C. 320.) <https://doi.org/10.1007/s10947-006-0047-8>

4. *Bhaskaran V., Hampden-Smith M.J., Kodas T.T.* // Chem. Vap. Deposition. 1997. V. 3. P. 85. <https://doi.org/10.1002/cvde.19970030206>

5. *Lin W., Wiegand B.C., Nuzzo R.G., Girolami G.S.* // J. Am. Chem. Soc. 1996. V. 118. P. 5977. <https://doi.org/10.1021/ja944130h>

6. *Zou Y., Li J., Cheng C., et al.* // Thin Solid Films. 2021. V. 738. P. 138955. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2021.138955>

7. *Alique D., Martinez-Diaz D., Sanz R. et al.* // Membranes. 2018. V. 8. P. 5. <https://doi.org/10.3390/membranes8010005>

8. *Bernardo G., Araújo T., Lopes T.S. et al.* // Int. J. Hydrog. Energy. 2020. V. 45. P. 7313. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.06.162>

9. *Zhang H., Jin M., Xiong Y., et al.* // Acc. Chem. Res. 2013, V. 46. P. 1783. <https://doi.org/10.1021/ar300209w>

10. *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>

11. *Musikhin A.E., Naumov V.N., Bespyatov M.A. et al.* // J. Alloys Compd. 2019. V. 802. P. 235. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.06.197>

12. *Изотов А.Д., Гавричев К.С., Лазарев В.Б., Шебершнева О.В.* // Неорган. материалы. 1994. Т. 30. С. 449. (*Izotov A.D., Gavrichev K.S., Lazarev V.B., Shebershneva O.V.* // Inorg. Mater. 1994. V. 30. P. 424.)

13. *Bespyatov M.A., Kuzin T.M.* // J. Chem. Thermodynamics. 2019. V. 138. P. 98. <https://doi.org/10.1016/j.jct.2019.06.013>

14. *Гуськов А.В., Гагарин П.Г., Гуськов В.Н., и др.* // Журн. физ. химии. 2022. Т. 96. С. 1230. <https://doi.org/10.31857/S004445372209014X> (*Guskov A.V., Gagarin P.G., Guskov V.N., et al.* // Rus. J. Phys. Chem. A. 2022. V. 96. P. 1831.) <https://doi.org/10.1134/S003602442209014X>

15. *Musikhin A.E., Naumov V.N., Bespyatov M.A., et al.* // Thermochim. Acta. 2018. V. 670. P. 107. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2018.10.016>

16. *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>

17. *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.)
18. *Bespyatov M.A.* // J. Chem. Eng. Data. 2020. V. 65. P. 5218.  
<https://doi.org/10.1021/acs.jced.0c00391>
19. *Drebushchak 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)
20. *Rybkin N.P., Orlova M.P., Baranyuk A.K. et al.* // Meas. Tech. 1974. V.17. P.1021.  
<https://doi.org/10.1007/BF00811877>
21. *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)
22. *Westrum E.F., Jr., McCullough J.P.* // Physics and Chemistry of the Organic Solid State /D. Fox, M.M. Labes, and A. Weissberger, Eds. New York: Interscience Publishers, 1963. V.1. P. 1.
23. *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>
24. *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>
25. *Беспятов М.А., Черняйкин И.С., Кузин Т.М., Гельфонд Н.В.* // Там же. 2022. Т. 96. С. 1266.  
<https://doi.org/10.31857/S0044453722090047>  
(*Bespyatov M.A., Cherniaikin I.S., Kuzin T.M., Gelfond N.V.* // Ibid. 2022. V. 96. P. 1865.  
<https://doi.org/10.1134/S0036024422090047>
26. *Debye P.* // Ann. Phys. 1912. V. 344. P. 789.