

ТЕПЛОЕМКОСТЬ:  
ЭКСПЕРИМЕНТ И РАСЧЕТ

УДК 536.631+544.31.031

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА  
БИС-ДИПИВАЛОИЛМЕТАНАТА ПАЛЛАДИЯ

© 2022 г. М. А. Беспятов<sup>а,\*</sup>, И. С. Черняйкин<sup>а</sup>, Т. М. Кузин<sup>а</sup>, Н. В. Гельфонд<sup>а</sup>

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

\*e-mail: [bespyatov@niic.nsc.ru](mailto:bespyatov@niic.nsc.ru)

Поступила в редакцию 05.03.2022 г.

После доработки 05.03.2022 г.

Принята к публикации 10.05.2022 г.

Теплоемкость кристаллического бис-дипивалоилметаната палладия ( $\text{Pd}(\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{O}_2)_2$ , CAS: 15214-66-1) была измерена в интервале температур от 5.63 К до 299.45 К с помощью адиабатической калориметрии. В функциональном поведении теплоемкости каких-либо аномалий, связанных с фазовыми переходами, не было обнаружено во всей исследуемой области температур. На основе полученных данных были рассчитаны значения интегральных термодинамических функций (энтропия, энтальпия, приведенная энергия Гиббса) и в интервале температур от 0 К до 300 К. Продемонстрирована линейная взаимосвязь между объемом элементарной ячейки, нормированной на число молекул в этой ячейке, и теплоемкостью при  $T = 298.15$  К для бета-дикетонатов металлов.

*Ключевые слова:* теплоемкость, калориметрия, термодинамические функции, бета-дикетонаты металлов

DOI: 10.31857/S0044453722090047

В настоящее время активно развивается направление, связанное с водородной энергетикой. Мембраны на основе палладия являются перспективными в процессах очистки и производства водорода [1, 2]. Метод осаждения из газовой фазы (или chemical vapour deposition – CVD) – является одним из широко применяемых методов изготовления палладиевых пленок и мембран [3, 4].

Благодаря высокой летучести (т.е. способности переходить в газовую фазу при умеренных температурах без разложения молекул), дипивалоилметанат палладия ( $\text{Pd}(\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{O}_2)_2$ ) является перспективным прекурсором для CVD-технологий [5]. В связи с этим, наблюдается повышенный интерес к исследованию его различных физико-химических свойств [5–8]. Однако многие важные термодинамические свойства этого комплекса, необходимые для оптимизации технологических CVD-процессов, все еще остаются неизученными. В частности отсутствуют данные о низкотемпературной теплоемкости для бис-дипивалоилметаната палладия.

Данные о низкотемпературной теплоемкости обладают большой информативностью. Они позволяют рассчитать термодинамические функции, такие как энтропия, энтальпия и приведенная энергия Гиббса, получить информацию о фазовой стабильности в исследуемой области температур и т.д. [9–11]. Накопление надежных термо-

динамических данных открывает возможности для поиска корреляций и соответствующих теоретических обобщений.

Целью настоящей работы являлось получение новых прецизионных данных о теплоемкости для  $\text{Pd}(\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{O}_2)_2$  адиабатическим методом в интервале от 5.63 до 299.45 К, а также расчет на основе этих данных термодинамических функций (энтропия, приращение энтальпии, приведенная энергия Гиббса).

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

*Образец.* Образец бис-дипивалоилметаната палладия (II) ( $\text{Pd}(\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{O}_2)_2$ , CAS: 15214-66-1) был синтезирован в ИНХ СО РАН согласно методике, подробно описанной в [12]. После синтеза препарат был дополнительно очищен методом двойной пересублимации в вакуумной градиентной печи при  $p \approx 5$  Па и  $T \approx 470$  К. Готовый образец для исследований представляет собой кристаллический порошок оранжевого цвета. Чистота образца – не ниже 99.8%.

Элементный анализ на С, Н проводили на CHNS-анализаторе vario MICRO cube (Elementar Analysensysteme GmbH, Германия). Химический анализ очищенного соединения показал, что состав С и Н соответствует расчетным значениям

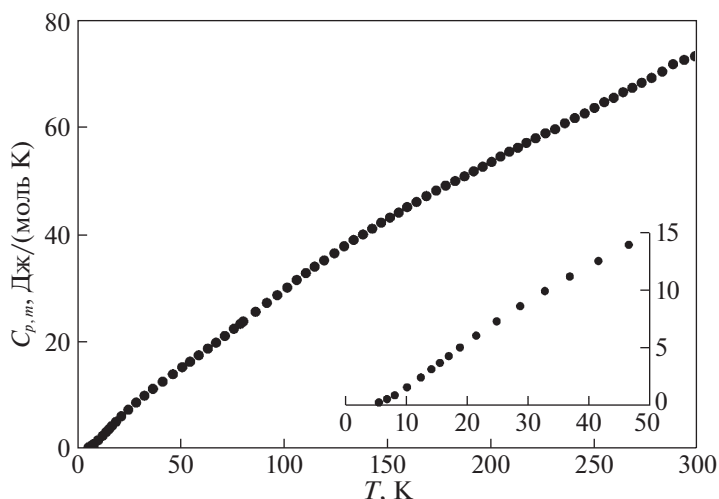


Рис. 1. Экспериментальная теплоемкость  $\text{Pd}(\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{O}_2)_2$ .

(C – 55.87%, H – 8.10%) в пределах точности анализа (менее 0.1%).

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  $\text{cm}^{-1}$ . Полученные данные согласуются с представленными в литературе [7]; других полос поглощения не обнаружено.

Спектр  $^1\text{H}$ -ЯМР был получен на спектрометре MSL-300 (Bruker, США), в качестве растворителя использовали  $\text{CDCl}_3$ .  $^1\text{H}$ -ЯМР (ppm): 5.60 (m, CH), 1.07 (s,  $(\text{CH}_3)_3\text{C}$ ).

Рентгенофазовый анализ поликристаллического образца выполнен на дифрактометре Shimadzu XRD-7000 (излучение  $\text{CuK}\alpha$ , диапазон  $2\theta = 5\text{--}60^\circ$ , комнатная температура). Соответствие экспериментальной дифрактограммы теоретической (т.е. рассчитанной по данным монокристаллической рентгенографии [13]), подтверждает однофазность образца  $\text{Pd}(\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{O}_2)_2$ . Расчетная рентгеновская плотность, по данным работы [13], составляет 2.51  $\text{г/см}^3$ .

**Метод измерения теплоемкости.** Теплоемкость образца была измерена в интервале от 5.63 К до 299.45 К адиабатическим методом. Вакуумный адиабатический калориметр был изготовлен в ИНХ СО РАН и описан в предыдущих работах [14, 15]. Температуру калориметрической ампулы измеряли с помощью образцового платинового термометра сопротивления капсульного типа ( $R_0 = 100.4695 \text{ Ом}$ ;  $R_{100}/R_0 = 1.3925$ ; ITS-90), вставленного во входную осевую лунку. Стандартная неопределенность температуры  $u(T) = 0.01 \text{ К}$ . Система адиабатического контроля обеспечивала стабильный температурный дрейф калориметри-

ческой ампулы в пределах от  $1 \times 10^{-4} \text{ К мин}^{-1}$  до  $1 \times 10^{-5} \text{ К мин}^{-1}$ . В предыдущих работах была подтверждена надежность калориметрического прибора измерениями теплоемкости бензойной кислоты [14, 15]. Показано [14, 15], что относительные отклонения измеренной теплоемкости бензойной кислоты от рекомендуемых значений [16, 17] составили: менее 0.9% – при  $T \leq 20 \text{ К}$ , менее 0.23% – при  $T > 20 \text{ К}$ .

Образец был помещен в калориметрическую ампулу и дегазирован в вакууме ( $p \approx 1 \text{ Па}$ ) при комнатной температуре в течение 2 ч. После вакуумирования калориметрическая ампула с образцом была заполнена газообразным гелием ( $p \approx 1.0 \text{ кПа}$ ,  $T \approx 295 \text{ К}$ ) для улучшения теплообмена и герметизирована. Масса загруженного в ампулу образца составляла 4.281 г (в вакууме). Поправка на плавучесть была сделана на основе рентгеновской плотности образца. Теплоемкость исследуемого вещества вычислялась как разность между экспериментально определяемой теплоемкостью калориметра с веществом и теплоемкостью пустого калориметра, измерявшейся в отдельных экспериментах. Молярная масса, использованная для расчета молярной теплоемкости ( $C_{p,m}$ ), была определена по формуле  $\text{Pd}(\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{O}_2)_2$  как 472.96  $\text{г/моль}$ .

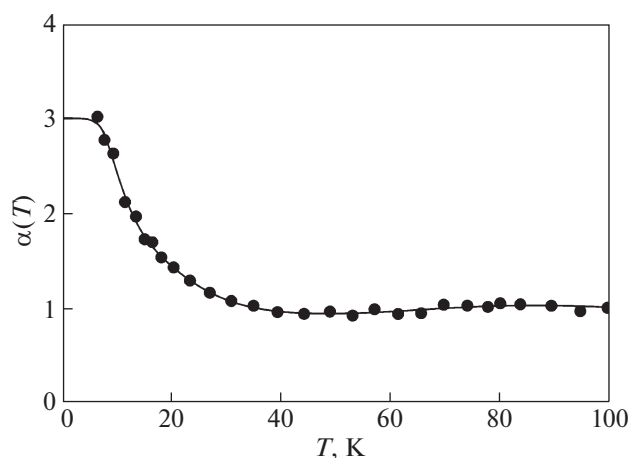
## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Теплоемкость кристаллического образца бисдипивалоилметаната палладия ( $\text{Pd}(\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{O}_2)_2$ ) была измерена методом импульсного нагрева в 72 точках диапазона температур от 5.63 до 299.45 К. Всего в этом диапазоне температур было проведено две серии экспериментов. Серии измерений теплоемкости  $C_{p,m}$  в табл. 1 представлены в хро-

**Таблица 1.** Экспериментальные значения теплоемкости ( $C_{p,m}$ ) для кристаллического  $\text{Pd}(\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{O}_2)_2$  (молярная масса: 472.96 г/моль)

$T$ , К	$C_{p,m}$ , Дж моль <sup>-1</sup> К <sup>-1</sup>	$T$ , К	$C_{p,m}$ , Дж моль <sup>-1</sup> К <sup>-1</sup>	$T$ , К	$C_{p,m}$ , Дж моль <sup>-1</sup> К <sup>-1</sup>
Серия 1		Серия 2		192.18	431.0
5.63	2.468	80.63	197.8	196.57	438.0
6.95	4.726	86.58	212.9	200.90	445.6
8.21	7.492	92.04	226.6	205.18	454.0
10.22	13.32	97.14	238.7	209.42	461.5
12.49	20.35	101.96	250.5	213.61	467.6
14.22	26.25	106.55	262.3	217.76	475.3
15.62	30.84	110.95	273.0	222.21	482.3
17.05	35.78	115.18	283.0	226.94	490.0
18.91	41.91	119.78	292.8	231.60	496.5
21.55	50.48	124.72	303.8	236.35	505.6
24.91	60.82	129.51	314.6	241.19	513.6
28.75	71.81	134.08	324.4	245.97	521.0
32.79	82.63	138.56	332.9	250.70	529.5
36.89	93.19	143.03	341.9	255.40	538.3
41.58	104.4	147.39	351.2	260.03	545.2
46.56	116.0	151.68	359.2	264.61	553.8
51.04	126.7	155.89	366.9	269.16	560.7
54.88	135.4	160.02	375.5	273.66	568.6
59.04	145.5	164.54	383.3	278.47	576.0
63.50	155.7	169.32	392.5	283.59	585.9
67.49	164.9	174.03	401.2	288.83	597.4
71.69	175.5	178.66	408.9	294.24	604.0
76.11	186.5	183.21	415.8	299.45	609.6
79.22	194.2	187.74	423.1		

Примечание. Стандартная неопределенность температуры  $u(T) = 0.01$  К; относительная расширенная (уровень достоверности 0.95) неопределенность теплоемкости  $u_{c,r}(C_{p,m})$ : 0.014 при  $T \leq 20$  К, 0.004 при  $T > 20$  К.



**Рис. 2.** Температурная зависимость параметра  $\alpha(T)$  для  $\text{Pd}(\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{O}_2)_2$ .

нологическом порядке. Серия 1 была выполнена после охлаждения образца от комнатной температуры до температуры кипения жидкого гелия (~4.2 К). Серия 2 – от комнатной температуры до температуры кипения жидкого азота (~77.4 К). В функциональном поведении теплоемкости не наблюдается каких-либо аномалий (рис. 1), связанных с фазовыми переходами.

Теплоемкость твердого тела  $C_{p,m}(T)$  при низких температурах может быть описана с помощью степенной функции [18]:

$$C_{p,m}(T) = A(T)T^{\alpha(T)}, \quad (1)$$

где  $A(T)$  – размерный коэффициент,  $\alpha(T)$  – безразмерный коэффициент, характеризующий степень нарастания теплоемкости. Вблизи 0 К есть область, где справедливы континуальные модели

**Таблица 2.** Оптимизированные базовые параметры ( $\beta_i, \theta_i$ ) для уравнения (3)

$i$	$\beta_i$	$\theta_i$
1	$0.33 \pm 0.09$	$24.3 \pm 2.0$
2	$2.06 \pm 0.18$	$53 \pm 3$
3	$3.04 \pm 0.24$	$113 \pm 10$
4	$4.7 \pm 0.9$	$260 \pm 30$
5	$12.4 \pm 0.8$	$508 \pm 29$
6	$28.1 \pm 2.6$	$1490 \pm 70$

Примечание. Число, следующее за символом “ $\pm$ ”, представляет собой численное значение неопределенности типа А (уровень достоверности 0.95).

Тарасова ( $\alpha = 2$  и  $1$  – для двумерных и одномерных кристаллических структур соответственно) и Дебая ( $\alpha = 3$  – для трехмерных кристаллических структур). Параметр  $\alpha(T)$  можно вычислить в предположении, что коэффициент  $A(T)$  в выражении (1) не сильно меняется в малой окрестности рассматриваемой температуры  $T$ . Для температур  $T_1$  и  $T_2$ , лежащих вблизи  $T$ , получим:

$$\alpha(T) = \ln \frac{C_{p,m}(T_2)}{C_{p,m}(T_1)} / \ln \frac{T_2}{T_1}. \quad (2)$$

Параметр  $\alpha(T)$  используется для анализа кривой теплоемкости при низких температурах [18, 19].

Мы рассчитали зависимость  $\alpha(T)$  с помощью уравнения (2) (рис. 2) для анализа степени анизотропии кристаллической решетки исследуемого комплекса.

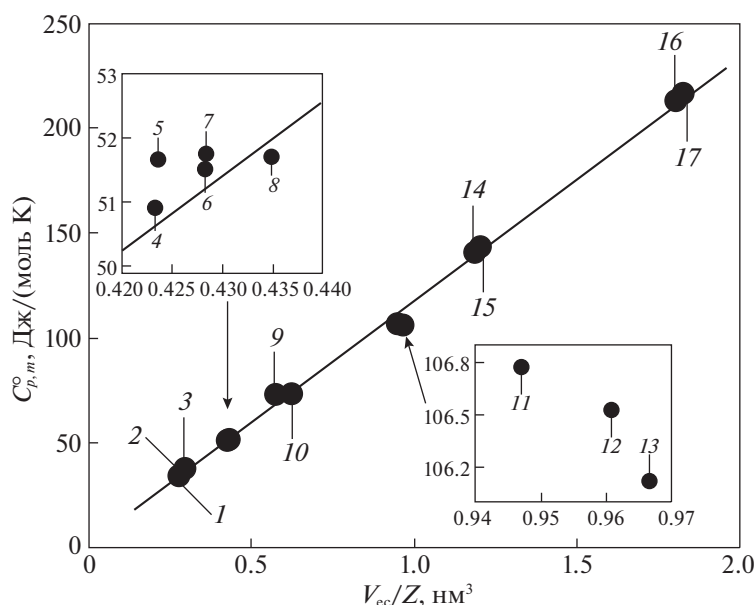
Как видно на рис. 2 при понижении температуры параметр  $\alpha$  возрастает и стремится к предельному значению, соответствующему модели Дебая для трехмерных кристаллических структур ( $\alpha = 3$ ).

Сглаживание теплоемкости было выполнено с помощью суммы функций Эйнштейна–Планка. Для теплоемкости при постоянном давлении эта сумма имеет вид [20, 21]:

$$C_{p,m} \approx C_s = \sum_i^m \beta_i C_E(x), \quad (3)$$

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

где  $m$  – количество членов в сумме,  $\beta_i$  и  $\theta_i$  – подгоночные параметры модели,  $C_E(x)$  – функция Эйнштейна–Планка. Для аппроксимации экспериментальных данных уравнением (3) использовалась программа SpFit, алгоритм которой детально описан в [20]. В табл. 2 представлены параметры  $\beta_i$  и  $\theta_i$ , полученные в результате аппроксимации экспериментальных данных  $C_{p,m}$  с помощью уравнения (3). Среднеквадратичные отклонения экспериментальных точек



**Рис. 3.** Объем элементарной ячейки ( $V_{cc}$ ), деленный на число молекул в этом объеме ( $Z$ ), и теплоемкость ( $C_{p,m}^\circ$ ) при  $T = 298.15$  К для бета-дикетонатов металлов: 1 –  $\text{Cu}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$  [22, 37], 2 –  $\text{Pt}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$  [23, 38], 3 –  $\text{VO}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$  [24, 39], 4 –  $\text{Ir}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$  [25, 40], 5 –  $\text{Al}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$  [27, 42], 6 –  $\text{Ru}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$  [26, 41], 7 –  $\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$  [28, 44], 8 –  $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$  [28, 43], 9 –  $\text{Al}(\text{C}_5\text{HF}_6\text{O}_2)_3$  [18, 30], 10 –  $\text{Pd}(\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{O}_2)_2$  [13, эта работа], 11 –  $\text{Fe}(\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{O}_2)_3$  [31, 45], 12 –  $\text{Co}(\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{O}_2)_3$  [32, 46], 13 –  $\text{Al}(\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{O}_2)_3$  [33, 47], 14 –  $\text{Zr}(\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{O}_2)_4$  [34, 48], 15 –  $\text{Co}_4(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_8$  [29, 15], 16 –  $\text{Eu}_2(\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{O}_2)_6$  [35, 49], 17 –  $\text{Tb}_2(\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{O}_2)_6$  [36, 50].

**Таблица 3.** Молярные термодинамические функции (теплоемкость  $C_{p,m}$ , энтропия  $\Delta_0^T S_m$ , приращение энтальпии  $\Delta_0^T H_m$ , приведенная энергия Гиббса  $\Phi_m = \Delta_0^T S_m - \Delta_0^T H_m/T$ , молярная масса  $M = 472.96$  г/моль) для кристаллического  $\text{Pd}(\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{O}_2)_2$  при давлении  $p = 0.1$  МПа

$T, \text{K}$	$C_{p,m}, \text{Дж моль}^{-1} \text{K}^{-1}$	$\Delta_0^T S_m, \text{Дж моль}^{-1} \text{K}^{-1}$	$\Delta_0^T H_m, \text{Дж моль}^{-1}$	$\Phi_m, \text{Дж моль}^{-1} \text{K}^{-1}$
5	1.733	0.578	2.166	0.1444
10	12.53	4.511	33.64	1.147
15	28.84	12.62	136.4	3.525
20	45.47	23.20	322.4	7.085
25	61.09	35.05	589.4	11.48
30	75.31	47.47	930.9	16.44
35	88.35	60.07	1340	21.77
40	100.6	72.67	1813	27.35
45	112.5	85.21	2346	33.08
50	124.2	97.67	2938	38.92
60	147.5	122.4	4296	50.77
70	171.4	146.9	5890	62.75
80	196.1	171.4	7727	74.80
90	221.2	195.9	9813	86.89
100	246.1	220.5	12150	99.03
110	270.4	245.1	14730	111.2
120	293.6	269.6	17550	123.4
130	315.6	294.0	20600	135.6
140	336.5	318.2	23860	147.7
150	356.2	342.1	27330	159.9
160	375.0	365.7	30980	172.0
170	393.0	388.9	34820	184.1
180	410.5	411.9	38840	196.1
190	427.7	434.6	43030	208.1
200	444.6	456.9	47390	220.0
210	461.4	479.0	51920	231.8
220	478.2	500.9	56620	243.5
230	495.0	522.5	61490	255.2
240	511.9	543.9	66520	266.8
250	528.7	565.2	71720	278.3
260	545.6	586.2	77100	289.7
270	562.5	607.1	82600	301.1
280	579.4	627.9	88300	312.4
290	596.2	648.5	94200	323.6
298.15	$609.8 \pm 2.4^*$	$665.2 \pm 2.7^*$	$99100 \pm 400^*$	$332.7 \pm 1.3^*$
300	612.8	669.0	100300	334.8

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

$C_{p,m}(T)$  от полученной сглаженной кривой  $C_s(T)$  составляют: 0.5% (5.63 К–18.91 К), 0.09% (21.55–299.45 К).

Значения энтропии ( $\Delta_0^T S_m$ ), приращения энтальпии ( $\Delta_0^T H_m$ ) и приведенной энергии Гиббса ( $\Phi_m$ ) в интервале 0–300 К получены численным интегрированием сглаженной зависимости теплоемкости  $C_s(T)$  от температуры. При расчетах предполагалось, что ниже 5.63 К, где экспериментальные данные отсутствуют, теплоемкость образца не содержит аномальных вкладов и подчиняется предельному закону Дебая ( $C \sim T^3$ , см. рис. 2). Значения термодинамических функций в интервале от 0 К до 300 К представлены в табл. 3.

Мы рассмотрели данные о теплоемкости для бета-дикетонатов металлов, полученные в текущей работе и в других публикациях, совместно с их структурными характеристиками [22–36]. Теплоемкость, представленная в литературе для  $\text{Cu}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$  [37],  $\text{Pt}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$  [38],  $\text{VO}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$  [39],  $\text{Ir}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$  [40],  $\text{Ru}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$  [41],  $\text{Al}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$  [42],  $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$  [43],  $\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$  [44],  $\text{Co}_4(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_8$  [15],  $\text{Al}(\text{C}_5\text{HF}_6\text{O}_2)_3$  [18],  $\text{Fe}(\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{O}_2)_3$  [45],  $\text{Co}(\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{O}_2)_3$  [46],  $\text{Al}(\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{O}_2)_3$  [47],  $\text{Zr}(\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{O}_2)_4$  [48],  $\text{Eu}_2(\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{O}_2)_6$  [49],  $\text{Tb}_2(\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{O}_2)_6$  [50], измерена адиабатическим методом. Мы заметили, что объем элементарной ячейки ( $V_{ec}$ ), нормированный на число молекул в этой ячейке ( $Z$ ), линейно связан с теплоемкостью при температуре 298.15 К (рис. 3).

Выявленная взаимосвязь может быть описана уравнением:

$$\frac{C_{p,m}^0}{R} = A \frac{V_{ec}}{Z} + B, \quad (4)$$

где  $R$  – универсальная газовая постоянная,  $A = 116.23 \text{ нм}^{-3}$  – размерный коэффициент,  $B = 1.4228$  – безразмерный коэффициент. Среднеарифметические отклонения экспериментальных значений теплоемкости при  $T = 298.15 \text{ К}$  от рассчитанных по уравнению (4) составляет  $\approx 3\%$ .

Таким образом, в данной работе впервые было проведено исследование теплоемкости бисдипивалоилметаната палладия ( $\text{Pd}(\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{O}_2)_2$ ) в интервале температур от 5.63 до 299.45 К. Аномалий в поведении теплоемкости, связанных с фазовыми переходами, не было выявлено. На основе полученных данных были рассчитаны интегральные термодинамические функции в интервале от 0 до 300 К.

Была продемонстрирована линейная взаимосвязь между объемом элементарной ячейки, нормированным на число молекул в этой ячейке, и теплоемкостью при температуре 298.15 К для бета-дикетонатов металлов. Ранее [15] подобная

взаимосвязь нами была обнаружена для изолированной группы бета-дикетонатов – для ацетилацетонатов металлов. Таким образом, в данной работе мы обобщили ранее выявленную корреляцию [15] для всех бета-дикетонатов металлов, а также уточнили параметры уравнения, описывающего эту взаимосвязь. Данное уравнение может быть использовано для прогнозирования теплоемкости для еще не изученных объектов из ряда бета-дикетонатов металлов.

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

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Alique D., Martinez-Diaz D., Sanz R. et al.* // Membranes. 2018. V. 8. P. 5. <https://doi.org/10.3390/membranes8010005>
2. *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>
3. *Igumenov I.K.* // J. Phys. IV France. 1995. V. 5. P. 489. <https://doi.org/10.1051/jphyscol:1995556>
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. *Semyannikov P.P., Grankin V.M., Igumenov I.K. et al.* // J. Phys. IV France. 1995. V. 5. P. 205. <https://doi.org/10.1051/jphyscol:1995523>
6. *Lashdaf M., Hatanpää T., Krause O. et al.* // Appl. Catal. A: Gen. 2003. V. 241. P. 51. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(02\)00424-6](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(02)00424-6)
7. *Basova T.V., Kiselev V.G., Filatov E.S. et al.* // Vib. Spectrosc. 2012. V. 61. P. 219. <https://doi.org/10.1016/j.vibspec.2012.04.003>
8. *Krasnov P.O., Mikhaleva N.S., Kuzubov A.A. et al.* // J. Mol. Struct. 2017. V. 1139. P. 269. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2017.03.049>
9. *Князев А.В., Шипилова А.С., Лелет М.И. и др.* // Журн. физ. химии. 2020. Т. 94. С. 26. <https://doi.org/10.1134/S0036024419120148>
10. *Гуськов В.Н., Гагарин П.Г., Тюрин А.В. и др.* // Там же. 2020. Т. 94. С. 163. <https://doi.org/10.1134/S0036024420020120>
11. *Маркин А.В., Лякаев Д.В., Смирнова Н.Н. и др.* // Журн. физ. химии. 2021. Т. 95. С. 1651. <https://doi.org/10.1134/S0036024421110145>
12. *Жаркова Г.И., Игуменов И.К., Ткачев С.В. и др.* // Координац. химия. 1988. Т. 14. Вып. 1. С. 67.
13. *Baker G.J., Raynor J.B., Smits J.M.M.* // J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1986. V. 1986. P. 2655. <https://doi.org/10.1039/DT9860002655>
14. *Наумов В.Н., Ногтева В.В.* // Приборы и техника эксперимента. 1985. Т. 28. № 5. С. 186.
15. *Bespyatov M.A.* // J. Chem. Eng. Data. 2020. V. 65. P. 5218. <https://doi.org/10.1021/acs.jced.0c00391>

16. *Rybkin N.P., Orlova M.P., Baranyuk A.K. et al.* // Meas. Tech. 1974. V. 17. P. 1021.  
<https://doi.org/10.1007/BF00811877>
17. *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)
18. *Bespyatov M.A., Kuzin T.M.* // J. Chem. Thermodynamics. 2019. V. 138. P. 98.  
<https://doi.org/10.1016/j.jct.2019.06.013>
19. *Musikhin A.E., Naumov V.N., Bespyatov M.A. et al.* // J. Alloys Compd. 2016. V. 655. P. 165.  
<https://doi.org/10.1016/j.tca.2018.01.023>
20. *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>
21. *Восков А.Л., Коваленко Н.А., Куценко И.Б. и др.* // Журн. физ. химии. 2019. Т. 93. С. 1445.  
<https://doi.org/10.1134/S0036024419100327>
22. *Moreno Y., Arrue R., Saavedra R. et al.* // J. Chil. Chem. Soc. 2013. V. 58. P. 2122.  
<https://doi.org/10.4067/S0717-97072013000400049>
23. *Onuma S., Horioka K., Inoue H. et al.* // Bull. Chem. Soc. Jpn. 1980. V. 53. P. 2679.  
<https://doi.org/10.1246/bcsj.53.2679>
24. *Dodge R.P., Templeton D.H., Zalkin A.* // J. Chem. Phys. 1961. V. 35. P. 55.  
<https://doi.org/10.1063/1.1731933>
25. *Isakova V.G., Baidina I.A., Morozova N.B. et al.* // J. Struct. Chem. 1999. V. 40. P. 276.  
<https://doi.org/10.1007/BF02903657>
26. *Reynolds P.A., Cable J.W., Sobolev A.N. et al.* // J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1998. V. 1998. P. 559.  
<https://doi.org/10.1039/A706681C>
27. *Bott S.G., Fahlman B.D., Pierson M.L. et al.* // J. Chem. Soc. Dalton Trans. 2001. V. 2001. P. 2148.  
<https://doi.org/10.1039/B104057J>
28. *Stabnikov P.A., Pervukhina N.V., Baidina I.A. et al.* // J. Struct. Chem. 2007. V. 48. P. 186.  
<https://doi.org/10.1007/s10947-007-0030-z>
29. *Cotton F.A., Elder R.C.* // Inorg. Chem. 1965. V. 4. P. 1145.  
<https://doi.org/10.1021/ic50030a012>
30. *Smolentsev A.I., Zherikova K.V., Trusov M.S. et al.* // J. Struct. Chem. 2011. V. 52. P. 1070.  
<https://doi.org/10.1134/S0022476611060059>
31. *Baidina I.A., Stabnikov P.A., Alekseev V.I. et al.* // J Struct Chem. 1986. V. 27. P. 427.  
<https://doi.org/10.1007/BF00751824>
32. *Ahmed M.A.K., Fjellvag H., Kjekshus A. et al.* // Z. Anorg. Allg. Chem. 2008. V. 634. P. 247.  
<https://doi.org/10.1002/zaac.200700462>
33. *Ahmed M.A.K., Fjellvag H., Kjekshus A. et al.* // Z. Anorg. Allg. Chem. 2013. V. 639. P. 770.  
<https://doi.org/10.1002/zaac.201200478>
34. *Spijksma G.I., Bouwmeester H.J.M., Blank D.H.A. et al.* // Inorg. Chem. 2006. V. 45. P. 4938.  
<https://doi.org/10.1021/ic051674j>
35. *Stabnikov P.A., Korol'kov I.V., Pervukhina N.V. et al.* // Russ. J. Gen. Chem. 2015. V. 85. P. 135.  
<https://doi.org/10.1134/S1070363215010235>
36. *Mode V.A., Smith G.S.* // J. Inorg. Nucl. Chem. 1969. V. 31. P. 1857.  
[https://doi.org/10.1016/0022-1902\(69\)80407-0](https://doi.org/10.1016/0022-1902(69)80407-0)
37. *Bespyatov M.A.* // J. Chem. Thermodyn. 2019. V. 137. P. 1.  
<https://doi.org/10.1016/j.jct.2019.05.010>
38. *Bespyatov M.A., Kuzin T.M., Naumov V.N. et al.* // J. Therm. Anal. Calorim. 2016. V. 123. P. 899.  
<https://doi.org/10.1007/s10973-015-4981-6>
39. *Тюрин А.В., Ненашев Р.Н., Гавричев К.С. и др.* // Журн. физ. химии. 2015. Т. 89. С. 1507.  
<https://doi.org/10.1134/S0036024415100325>
40. *Naumov V.N., Bespyatov M.A.* // J. Chem. Thermodyn. 2008. V. 40. 885.  
<https://doi.org/10.1016/j.jct.2007.12.009>
41. *Bespyatov M.A., Kuzin T.M., Naumov V.N. et al.* // J. Chem. Thermodyn. 2015. V. 82. P. 9.  
<https://doi.org/10.1016/j.jct.2014.10.016>
42. *Беспятов М.А., Наумов В.Н., Стабников П.А.* // Журн. физ. химии. 2008. Т. 82. С. 621.  
<https://doi.org/10.1134/S0036024408040031>
43. *Жилина М.Н., Карякин Н.В., Маслова В.А. и др.* // Там же. 1987. Т. 61. С. 3098.
44. *Naumov V.N., Bespyatov M.A., Vasova T.V. et al.* // Thermochim. Acta. 2006. V. 443. P. 137.  
<https://doi.org/10.1016/j.tca.2005.12.024>
45. *Bespyatov M.A., Naumov V.N.* // Ibid. 2007. V. 463. P. 90.  
<https://doi.org/10.1016/j.tca.2007.07.004>
46. *Черняйкин И.С., Беспятов М.А., Доровских С.И. и др.* // Журн. неорган. химии. 2020. Т. 65. С. 603.  
<https://doi.org/10.1134/S0036023620050058>
47. *Bespyatov M.A., Chernyaikin I.S., Naumov V.N. et al.* // Thermochim. Acta. 2014. V. 596. P. 40.  
<https://doi.org/10.1016/j.tca.2014.09.017>
48. *Bespyatov M.A., Cherniaikin I.S., Zherikova K.V. et al.* // J. Chem. Thermodynam. 2017. V. 110. P. 171.  
<https://doi.org/10.1016/j.jct.2017.02.026>
49. *Bespyatov M.A., Cherniaikin I.S., Stabnikov P.A. et al.* // J. Chem. Thermodynam. 2020. V. 140. P. 105904.  
<https://doi.org/10.1016/j.jct.2019.105904>
50. *Bespyatov M.A.* // J. Chem. Thermodynam. 2020. V. 147. P. 106123.  
<https://doi.org/10.1016/j.jct.2020.106123>