ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2023, том 97, № 7, с. 925–931

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 544.3

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМЕ H_2O–CH_3SO_3H: ЭКСПЕРИМЕНТ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

© 2023 г. Е. В. Белова[a,*], А. С. Капелюшников[b], А. Л. Восков[a]

[a] *Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, Москва, Россия*

[b] *Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Факультет наук о материалах, Москва, Россия*

**e-mail: catrine2@mail.ru*

Поступила в редакцию 06.02.2023 г.
После доработки 06.02.2023 г.
Принята к публикации 10.02.2023 г.

Методом точки росы и статическим методом давления пара в системе H_2O–CH_3SO_3H получены активности воды в температурном диапазоне 288.15–323.15 K. Рассчитаны параметры термодинамической модели Питцера–Симонсона–Клегга, адекватно описывающие свойства жидкой фазы в температурном диапазоне 198.15–323.15 K и содержанием кислоты до 80 мас. %. Определены параметры стабильности для двух твердых фаз, $HMS{\cdot}H_2O$ и $HMS{\cdot}3H_2O$ ($HMS = CH_3SO_3H$).

Ключевые слова: метансульфоновая кислота, модель Питцера–Симонсона–Клегга, статический метод давления пара, метод точки росы, фазовая диаграмма

DOI: 10.31857/S0044453723070038, **EDN:** SJXSBT

ВВЕДЕНИЕ

Метансульфоновая кислота (CH_3SO_3H, далее обозначена также как HMS) и ее водные растворы участвуют в круговороте серы в природе и могут длительное время присутствовать в атмосфере в виде аэрозолей [1]. Недавно появились публикации [2, 3], в которых сообщается о том, что CH_3SO_3H и кристаллогидраты ее солей обнаружили в качестве минеральных включений в антарктических льдах. Эту кислоту активно применяют при приготовлении бытовых моющих средств [4]. В работах последних лет CH_3SO_3H предлагают использовать в качестве альтернативы сильным неорганическим кислотам в процессах гальванопластики [5], выщелачивания руд [6] и твердых бытовых отходов [7] благодаря возможности ее разложения некоторыми видами бактерий. Биоразлагаемость метансульфоновой кислоты позволяет отнести данный реактив к классу реактивов “зеленой” химии, т.е. к экологически безопасным химическим продуктам, что и обуславливает повышенный интерес к водным растворам CH_3SO_3H.

Анализ литературных данных показал, что сведения о термодинамических свойствах фаз и фазовых равновесия в системе H_2O–CH_3SO_3H фрагментарны и нуждаются в согласовании. Ликвидус этой системы во всей области составов изучен только в одной работе 1929 г. [8] с помощью аппарата Бекмана. Термодинамические свойства растворов исследованы несколько лучше. В работе Gregor et al. [9] приведены среднеионные коэффициенты активности CH_3SO_3H при 298.15 K, полученные при интегрировании результатов изопиестических измерений с помощью уравнения Гиббса–Дюгема. Первичные результаты измерений в этой работе отсутствуют, значения осмотического коэффициента ϕ были приведены только в последующей работе Covington et al. [10] в графическом виде с ссылкой, что это данные “private communication”. В работе Clegg & Brimblecombe [1] на основании значений давления насыщенного пара над индивидуальной кислотой и ее концентрированными растворами удалось оценить константу равновесия (T = 298.15 K) между метансульфоновой кислотой в парообразном состоянии и CH_3SO_3H, диссоциированной на ионы в растворе. Оценить корректность рекомендуемых значений трудно, так как авторы [1] не приводят параметры термодинамической модели, использованной для расчета активности воды, полученной по данным Covington et al. [10].

Таким образом, результаты определения термодинамических свойств водных растворов представлены в литературе только для одной температуры – 298.15 K, а равновесия кристалл–жидкая фаза изучены только в одной работе, что недостаточно для построения термодинамической моде-

ли водного раствора метансульфоновой кислоты, обладающей хорошими прогнозирующими возможностями в широком диапазоне температур и составов.

Учитывая, что для построения термодинамических моделей многокомпонентных систем необходимо иметь надежные модели составляющих бинарных подсистем, а система вода–метансульфоновая кислота является базовой для моделирования всех остальных систем, содержащих ее соли, в настоящей работе были поставлены следующие задачи:

1) расширение набора данных о свойствах растворов в более широком температурном интервале,

2) построение термодинамической модели жидкой фазы системы H_2O–CH_3SO_3H.

Для определения активности воды в растворах метансульфоновой кислоты выбраны статический метод измерения давления пара и метод точки росы. Имеющиеся экспериментальные данные использованы для оценки параметров модели Питцера–Симонсона–Клегга (ПСК) [11], широко использующейся в настоящее время для описания концентрированных смесей в системах вода-электролит. По результатам проведенных исследований предложена модель, адекватно описывающая термодинамические свойства растворов и фазовые равновесия в системе H_2O–CH_3SO_3H в температурном и концентрационном диапазонах, актуальных для практического применения в технологических процессах.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реактивы. В работе использовали CH_3SO_3H (CAS 75-75-2) производства Alfa Aesar с массовой долей 98.0 мас. % (содержание металлов, хлора, азота менее 0.1% по паспорту реактива, основная примесь – вода). Для приготовления растворов использовали дистиллированную воду с проводимостью ниже 4.5 мкСм/см при 25°C.

Определение содержания CH_3SO_3H в водных растворах проводили методом кислотно-основного титрования раствором NaOH с концентрацией, предварительно установленной по стандартному раствору 0.1000 M HCl, на автотитраторе с потенциометрической индикацией.

Статический метод давления насыщенного пара использовали для определения активности воды при 288.15, 298.15 и 308.15 K. Измерения проводили на установке, описанной ранее в [12], стандартная погрешность температуры в эксперименте составляла 0.01 K, относительная стандартная погрешность измерения давления – 0.5%.

Метод точки росы использовали для определения активности воды в температурном диапазоне 298.15–323.15 K. Измерения проводили на приборе Aqualab 4TE (Decagon), приборная погрешность определения a_w составляет 0.003, стандартная погрешность измерения температуры равна 0.2 K. При расчете активности воды необходимо знать давление ее насыщенного пара при двух температурах – T и T_M. Первая температура измеряется пирометром и соответствует температуре термостатируемого раствора; значение T_M измеряется с помощью термопары и отвечает температуре зеркала при возникновении на нем конденсата. Активность воды a_w определяется, исходя из табулированных значений давления насыщенного пара чистой воды $p^{sat}_{H_2O}$ при T и T_M:

$$a_w = p^{sat}_{H_2O}(T_M)/p^{sat}_{H_2O}(T). \quad (1)$$

Термодинамические модели фаз. Для описания термодинамических свойств жидкости и последующего расчета фазовых равновесий была выбрана модель Питцера–Симонсона–Клегга [11]. Ее параметризация проводилась с помощью программного обеспечения на языке MATLAB, созданного Малютиным и др. [13]. Его работа основана на нелинейном взвешенном методе наименьших квадратов.

Равновесие жидкость–твердое для кристаллогидратов, содержащих n молекул воды, можно представить в виде следующей реакции:

$$CH_3SO_3H \cdot nH_2O(\text{тв.}) = H^+(\text{р}) + CH_3SO_3^-(\text{р}) + nH_2O(\text{р}). \quad (\text{I})$$

В настоящей работе константы равновесия таких реакций (произведения растворимости) рассматривали в качестве параметров стабильности, аналогично системам с 3*d*-металлами в [12]:

$$K_{SP,CH_3SO_3H\cdot nH_2O} = a_{H^+}a_{CH_3SO_3^-}a^n_{H_2O}, \quad (2)$$

Для аппроксимации температурной зависимости параметров модели ПСК (B^0_{ca}, $W_{1,ca}$, $U_{1,ca}$, $V_{1,ca}$) использовали следующее выражение:

$$P = P_0 + P_1 \ln\left(\frac{T}{T_0}\right) + P_2\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right), \quad (3)$$

где T_0 = 298.15 K, а P_0 является одним из параметров B^0_{ca}, $W_{1,ca}$, $U_{1,ca}$ или $V_{1,ca}$ при 298.15 K, P – значение соответствующего параметра при температуре T (K), а P_1 и P_2 – это коэффициенты, определяющие его температурную зависимость. Параметры α^0_{ca} и α^1_{ca} имели фиксированные значения 13 и 2 соответственно. Параметр B^1_{ca} принимался равным нулю.

Таблица 1. Активность воды в растворах системы H_2O–CH_3SO_3H, определенная статическим методом

№	$\omega_{CH_3SO_3H}$[a], мас. %	m, моль/кг	$p(H_2O)$[b], кПа			$a(H_2O)$		
			288.15	298.15	308.15	288.15	298.15	308.15
			K[c]					
1	68.82	22.97	–	0.527	1.000	–	0.166	0.178
2	59.44	15.25	0.540	1.017	1.866	0.316	0.321	0.332
3	49.97	10.39	0.830	1.564	2.806	0.487	0.494	0.499
4	40.32	7.03	1.118	2.094	3.745	0.656	0.661	0.666

Примечание. [a] $u_r(\omega_{HMS}) = 0.01$; [b] $u_r(p) = 0.005$; [c] $u(T) = 0.01$ K.

Для описания температурной зависимости параметров стабильности использовали следующую формулу:

$$\ln K_{SP,CH_3SO_3H\cdot nH_2O} = A + \frac{B}{T}. \quad (4)$$

Для всех параметров (модели ПСК для жидкой фазы и параметров стабильности для твердой фазы) были определены доверительные интервалы для доверительной вероятности 95% с помощью встроенной в среду MATLAB функции nlparci. Ее работа основана на расчете приближенной ковариационной матрицы коэффициентов модели с использованием соответствующей матрицы Якоби, а также статистических весов для экспериментальных данных.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА И РАСЧЕТА

Результаты измерения активности воды статическим методом и методом точки росы приведены в табл. 1 и 2 соответственно.

Полученные в ходе оптимизации параметры модели ПСК и коэффициенты температурной зависимости параметров стабильности для системы H_2O–CH_3SO_3H представлены в табл. 3 и 4 соответственно.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Учитывая, что давление насыщенного пара чистой метансульфоновой кислоты вблизи комнатной температуры на несколько порядков ниже давления насыщенного пара чистой воды, для ряда задач можно пренебречь переходом CH_3SO_3H в газообразную фазу [1]. По этой причине для определения давления насыщенного пара воды над раствором вода–кислота в работе был использован статический метод. С его помощью измеряли общее давление в системе, которое приравнивали парциальному давлению воды, пренебрегая вкладом парциального давления метансульфоновой кислоты. Однако доступная нам аппаратная реализация этого метода позволяет регистриро-

Таблица 2. Активность воды в растворах системы H_2O–CH_3SO_3H, определенная методом точки росы в интервале 298.2–323.3 K при $P = 100$ кПа[a]

№	$\omega_{CH_3SO_3H}$[b], мас. %	m, моль/кг	T[c], K	a_w[d]
1	40.32	7.03	323.2	0.671
2	40.32	7.03	318.1	0.670
3	40.32	7.03	313.1	0.668
4	40.32	7.03	308.1	0.666
5	40.32	7.03	298.2	0.659
6	49.97	10.39	323.2	0.510
7	49.97	10.39	318.2	0.506
8	49.97	10.39	313.2	0.498
9	49.97	10.39	308.1	0.495
10	49.97	10.39	303.1	0.493
11	49.97	10.39	298.2	0.487
12	59.44	15.25	323.3	0.350
13	59.44	15.25	318.0	0.341
14	59.44	15.25	313.0	0.340
15	59.44	15.25	308.0	0.330
16	59.44	15.25	298.2	0.320

Примечание. [a] $u(P) = 0.7$ кПа; [b] $u_r(\omega_{HMS}) = 0.01$; [c] $u(T) = 0.2$ K [d] $u(a_w) = 0.003$.

Таблица 3. Параметры модели ПСК для растворов системы H_2O–CH_3SO_3H

B^0_{ca}	$(20.2749 \pm 17) + (1.1043 \pm 0.6)\times 10^6\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298.15}\right)$
$W_{1,ca}$	$(-5.73857 \pm 0.17) + (-15.9991 \pm 5)\ln\left(\frac{T}{298.15}\right)$
$U_{1,ca}$	$(0.58255 \pm 0.5) + (-54.2391 \pm 14)\ln\left(\frac{T}{298.15}\right)$
$V_{1,ca}$	$(-2.07722 \pm 0.6) + (82.5133 \pm 25)\ln\left(\frac{T}{298.15}\right)$

Таблица 4. Параметры стабильности твердых фаз

Вещество	*A*	*B*	Источник
$CH_3SO_3H{\cdot}3H_2O$	(–32.9521 ± 20)	$(9.4926 \pm 6) \times 10^3$	Наст. работа
$CH_3SO_3H{\cdot}H_2O$	(–32.1997 ± 19)	$(1.0388 \pm 0.6) \times 10^4$	Наст. работа
H_2O (лед)	2.6460	–722.7568	[14]

вать давление насыщенного пара воды только в диапазоне 288.15–308.15 K. При более низких температурах погрешность определения давления слишком велика для получения достоверных данных, а при более высоких температурах возможна конденсация растворителя в датчике. Для расширения температурного диапазона измерений и независимой проверки корректности получаемых значений $p(H_2O)$ был использован метод точки росы. Хотя термостат прибора не позволяет производить измерения ниже комнатной температуры, проведенная ранее поверка по стандартным растворам показала, что верхняя граница температурного диапазона для этого метода 323 K.

Для сопоставления результатов, полученных двумя методами, а также для того, чтобы в ходе расчета целевой функции при оптимизации отклонения определяемых величин имели равный порядок, давление насыщенного пара, полученное статическим методом, пересчитывали в активность воды, используя параметры уравнения Антуана, опубликованные в справочнике [15]:

$$a_w = p^{sat}_{H_2O,sol}(T)/p^{sat}_{H_2O}(T), \quad (5)$$

где a_w – активность воды при температуре T, а $p^{sat}_{H_2O,sol}(T)$ и $p^{sat}_{H_2O}(T)$ – измеренное давление насыщенного пара над раствором и давление насыщенного пара чистой воды.

Результаты Covington et al. [10] были получены изопиестическим методом и представлены в виде осмотических коэффициентов. Для сопоставления результатов этой работы с нашими результатами, а также для использования этих данных при минимизации целевой функции, они также были переведены в активности.

На рис. 1 представлены активности воды при 298.15 K, полученные в работе Covington et al. [10] изопиестическим методом, а также статическим методом и методом точки росы в настоящей работе, в сопоставлении с результатом расчета. Как видно из рис. 1, экспериментальные результаты настоящей работы согласуются с литературными данными при 298.15 K в пределах экспериментальной погрешности. Для других температур значения активности воды получены нами впервые.

Одной из задач настоящей работы было построение термодинамической модели жидкой фазы системы вода–метансульфоновая кислота. В качестве верхней концентрационной гра-

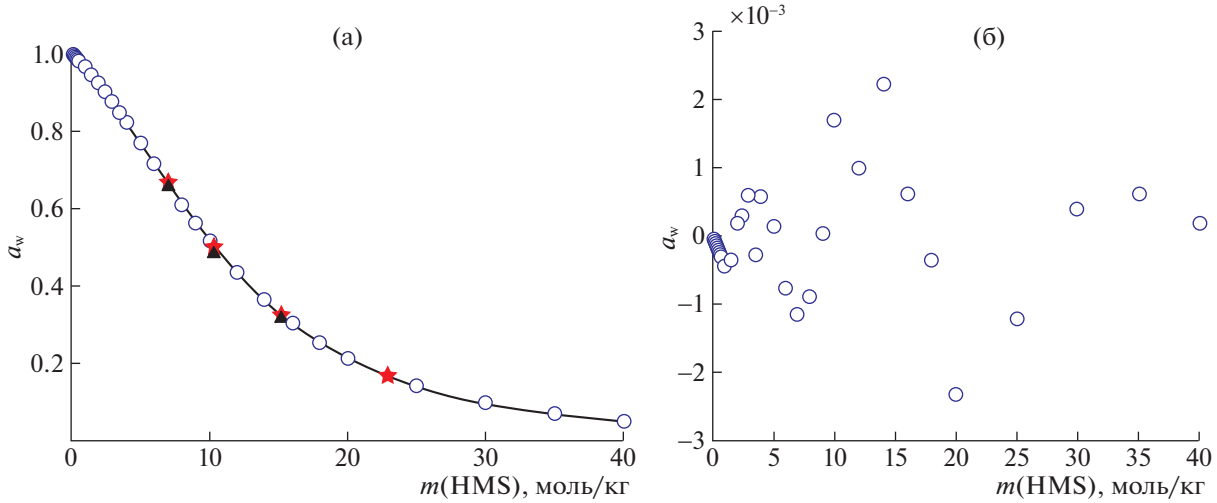


Рис. 1. Активность воды в системе вода–метансульфоновая кислота при 298.15 K(а). Символами ○ отмечены данные из работы [10], полученные изопиестическим методом, ▲ – данные наст. работы, полученные методом точки росы, символами ★ – отмечены данные наст. работы, полученные статическим методом, линия – результаты расчета; отклонения расчетных значений от экспериментальных данных из работы [10] (б).

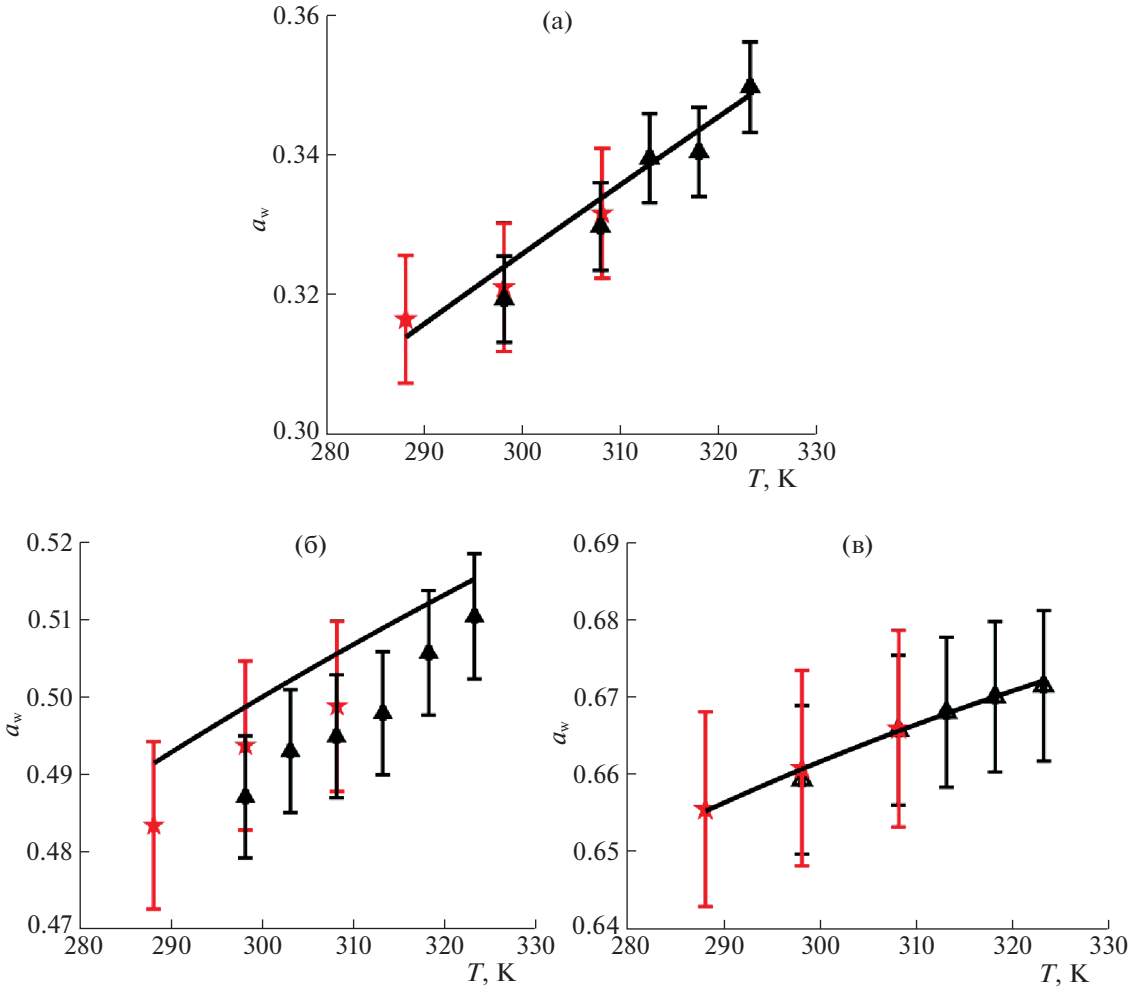


Рис. 2. Активность воды в системе вода–метансульфоновая кислота для составов 59.44 мас. % (15.25 моль/кг), 49.97 мас. % (10.39 моль/кг), 40.32 мас. % (7.03 моль/кг) CH_3SO_3H в зависимости от температуры. Символами ★ отмечены данные, полученные статическим методом, символами ▲ – методом точки росы (настоящая работа), черная линия – результаты расчета по модели ПСК; m =15.25 (а), 10.39 (б), 7.03 моль/кг (в).

ницы модельного описания был выбран состав $x = 0.54$, что соответствует $c = 15$ моль/л или $m = 65.6$ моль/кг. Такой выбор обусловлен двумя причинами: во-первых, практический интерес представляют не очень концентрированные растворы кислоты, во-вторых, при больших концентрациях в растворе начинают преобладать молекулярные формы, что заметно усложняет модель. Существование недиссоциированных форм было обнаружено сначала методам рамановской спектроскопии в работе Clarke&Woodward [16], а затем подтверждено в работах Covington et al. [17, 18]. Авторы этих работ расширили изучаемый концентрационный диапазон и использовали в качестве независимого метода исследования структуры раствора ядерный магнитный резонанс 1H ЯМР. Этим же методом Teflah et al. [19] получили уточняющие данные и оценили значение концентрационной константы диссоциации метансульфоновой кислоты.

Для указанного выше концентрационного диапазона все данные адекватно описываются моделью ПСК, параметризованной в настоящей работе. На рис. 2 показано изменение активности воды с температурой (экспериментальные данные и расчет). Как видно из рис. 2, для системы вода–метансульфоновая кислота активность воды заметно изменяется с температурой, поэтому нельзя утверждать, что в пределах погрешности даже в температурном диапазоне 288.15–308.15 K a_w остается постоянной. Такая явно выраженная температурная зависимость отличает данную систему от ранее изученных систем вода–метансульфонат 3d-металла [12].

На рис. 3 представлен фрагмент фазовой диаграммы системы вода–метансульфоновая кислота. Экспериментальные данные были получены

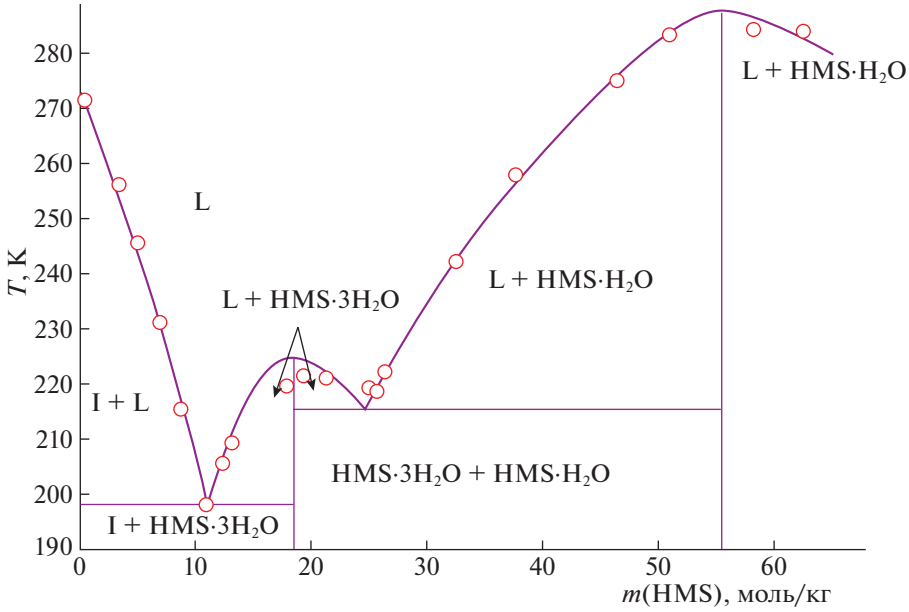


Рис. 3. Фрагмент фазовой диаграммы системы вода–метансульфоновая кислота. Символами отмечены экспериментальные данные работы [10], сплошной линией – результаты расчета (настоящая работа). Обозначения фаз: L – жидкость, I – лед, $HMS{\cdot}3H_2O$ – кристаллогидрат состава $CH_3SO_3H{\cdot}3H_2O$, $HMS{\cdot}H_2O$ – кристаллогидрат состава $CH_3SO_3H{\cdot}H_2O$.

Berthoud [8], а расчет проведен в настоящей работе с помощью параметров модели ПСК и параметров стабильности, указанных в табл. 3 и 4. В табл. 5 указаны особые точки в данной системе.

Как видно из рис. 3, равновесия жидкость–твердое адекватно описываются в этой системе в концентрационном диапазоне до 40 моль/кг (80 масс. %, при более высокой концентрации зависимость растворимости гидрата $HMS{\cdot}H_2O$ описывается полуколичественно). Как отмечалось выше, это связано с необходимостью учета процессов ассоциации в высококонцентрированных растворах.

Таблица 5. Особые точки в системе H_2O–CH_3SO_3H

Тип	T, K	Фазы в равновесии	Источник
E	198.3	$HMS{\cdot}3H_2O$, лед, жидкость (m = 11.0 моль/кг)	Наст. работа
	198.2	$HMS{\cdot}3H_2O$, лед, жидкость (m = 10.9 моль/кг)	[8]
E	215.2	$HMS{\cdot}H_2O$, $HMS{\cdot}3H_2O$, жидкость (m = 24.7 моль/кг)	Наст. работа
	218.7	$HMS{\cdot}H_2O$, $HMS{\cdot}3H_2O$, жидкость (m = 25.5 моль/кг)	[8]
M	224.6	$HMS{\cdot}3H_2O$, жидкость (m = 18.3 моль/кг)	Наст. работа
M	287.5	$HMS{\cdot}H_2O$, жидкость (m = 55.4 моль/кг)	Наст. работа

Обозначения: E – эвтектика, M – конгруэнтное плавление.

Для средних концентраций при температурах ниже 225 K в области устойчивости $HMS{\cdot}3H_2O$ расчетный ликвидус оказывается выше на несколько градусов, чем экспериментальные данные. Однако, Berthoud в работе [8] отмечает, что и сама метансульфоновая кислота, и ее смеси с водой достаточно вязкие, в связи с чем до перехода в равновесное состояние смеси сильно переохлаждаются. По этой причине вполне вероятно, что тепла, выделяющегося при кристаллизации гидратов может оказаться недостаточно для догрева системы до температуры равновесной кристаллизации, и полученные значения температур кристаллизации окажутся значительно заниженными.

Как видно из табл. 5, расчетная эвтектическая точка $HMS{\cdot}3H_2O$ – лед практически совпадает с результатами работы [8], расчетная эвтектическая точка $HMS{\cdot}H_2O$ – $HMS{\cdot}3H_2O$ отличается на 3.5 K и приблизительно на 3% по концентрации от результата Berthoud [8]. Такой результат может быть связан и с тем, что Berthoud [8] не определял состав твердых фаз, по всей видимости, отмечая эвтектическую точку по минимуму температуры замерзания в зависимости от состава.

ВЫВОДЫ

Параметризация модели Питцера–Симонсона–Клегга для растворов метансульфоновой кис-

лоты, реализованная в настоящей работе, позволяет описывать термодинамические свойства и рассчитывать фазовые равновесия в температурном диапазоне 198.15–323.15 K при содержании кислоты вплоть до 80 мас. %. Полученные параметры бинарных взаимодействий могут в дальнейшем использоваться при расчете равновесий в системах большей размерности, компонентами которой являются вода и метансульфоновая кислота.

Определенные в настоящей работе параметры стабильности $HMS{\cdot}H_2O$ могут быть полезны при расчете равновесий жидкость–твердое в многокомпонентных системах на основе растворов метансульфоновой кислоты. Этот кристаллогидрат, в отличие от $HMS{\cdot}3H_2O$, существует в более широком температурном диапазоне (215.15–283.15 K), и может выпадать в ряде технологических процессов, проводимых при температурах ниже комнатной.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ 21-73-00039.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Clegg S.L., Brimblecombe P.* // Environ. Technol. 1985. Т. 6. С. 269.
2. *Pasteur E.C., Mulvaney R.* // J. Geophys. Res. Atmos. 2000. Т. 105. С. 11525.
3. *Güner F.E.G., Sakurai T., Hondoh T.* // Eur. J. Mineral. 2013. Т. 25. С. 79.
4. *Choczaj B.G., Bartelme M.J., Lentsch S.E. и др*. Limescale and soap scum removing composition containing methane sulfonic acid: a.c. US8722609B2. 2014.
5. *Bengoa L.N., Pary P., Conconi M.S. и др.* // Electrochim. Acta. 2017. Т. 256. С. 211.
6. *Ahn J., Wu J., Lee J.* // Hydrometallurgy. 2019. Т. 187. С. 54.
7. *Wang B., Lin X.Y., Tang Y. и др.* // J. Power Sources. 2019. Т. 436. С. 226828.
8. *Berthoud A.* // Helv. Chim. Acta. 1929. Т. 12. С. 859.
9. *Gregor H.P., Rothenberg M., Fine N.* // J. Phys. Chem. 1963. Т. 67. С. 1110.
10. *Covington A.K., Robinson R.A., Thompson R.* // J. Chem. Eng. Data. 1973. Т. 18. С. 422.
11. *Clegg S.L., Pitzer K.S., Brimblecombe P.* // J. Phys. Chem. 1992. Т. 96. С. 9470.
12. *Белова Е.В., Финкельштейн Д.И., Максимов А.И., Успенская И.А.* // ЖФХ. 2019. Т. 93. С. 163.
13. *Малютин А.С., Коваленко Н.А., Успенская И.А.* // ЖНХ. 2020. Т. 65. С. 781
14. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Т. 1 (2) // Под. ред. Глушко В.П., Гурвича Л.В. М.: Наука, 1978. С. 45–46.
15. *Dykyj J., Svoboda J., Wilhoit R.C. и др.* Inorganic Compounds, in Organic Compounds, C1 to C57. Part 1, Vapor Pressure of Chemicals. Vapor Pressure and Antoine Constants for Oxygen Containing Organic Compounds, Landolt–Börnstein – Group IV Physical Chemistry, 20B. New York: Springer, 2000. С. 14.
16. *Clarke J.H.R., Woodward L.A.* // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1966. Т. 62. С. 2226.
17. *Covington A.K., Lilley T.H.* // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1967. Т. 63. С. 1749.
18. *Covington A.K., Thompson R.* // J. Solution Chem. 1974. Т. 3. С. 603.
19. *Telfah A., Majer G., Kreuer K.D. и др.* // Solid State Ion. 2010. Т. 181. С. 461.