

---

---

УДК 544.623:544.6.018.42-143

## ОБРАБОТКА ТЕРМОФИЗИЧЕСКИХ ДАННЫХ ПО КООРДИНАЦИОННЫМ СОЕДИНЕНИЯМ ГАЛОГЕНИДОВ РЗМ. ИНТЕРВАЛЬНЫЙ ПОДХОД

© 2021 г. А. А. Редькин<sup>а, \*</sup>, С. И. Кумков<sup>б</sup>

<sup>а</sup>Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

<sup>б</sup>Институт математики и механики УрО РАН, Екатеринбург, Россия

\*e-mail: a.redkin@ihte.uran.ru

Поступила в редакцию 10.09.2020 г.

После доработки 30.09.2020 г.

Принята к публикации 15.10.2020 г.

Проведен анализ литературных экспериментальных данных по теплоте и температурам плавления координационных соединений галогенидов редкоземельных элементов. Для получения эмпирических закономерностей был использован интервальный подход. Подход основан на методах интервального анализа и позволяет проводить математическую обработку данных, имеющих значительную экспериментальную погрешность в условиях короткой выборки замеров при отсутствии информации о вероятностных характеристиках погрешностей измерений. Каждый замер в выборке экспериментальных данных обрабатывается не как точечное значение, а как интервал (т.е. интервал неопределенности) с соответствующим ограничением на максимальную величину измерительной погрешности. В таких условиях стандартные статистические подходы могут применяться лишь формально. Для описания исследуемого процесса используется эмпирическая линейная зависимость теплоты плавления от температуры плавления. Результаты обработки (построение множества параметров данной зависимости и трубки допустимых зависимостей выполнялось методом парциальных информационных множеств) сопоставляются с расчетами, полученными с помощью стандартного метода наименьших квадратов. Коэффициенты линейной зависимости, полученные двумя методами, близки между собой, однако интервальный подход дает лучшую точность полученных коэффициентов. Для линейной зависимости от температуры, ее параметры (коэффициенты), для соединений галогенидов редкоземельных металлов, в пределах точности их определения, совпадают со значениями аналогичных коэффициентов для галогенидов щелочных металлов. Поскольку температуры плавления практически всех координационных соединений галогенидов редкоземельных металлов известны, найденная зависимость позволяет оценивать теплоты их плавления в случаях, когда экспериментальные данные отсутствуют.

*Ключевые слова:* термофизические данные, галогениды РЗМ, координационные соединения, теплота плавления, температура плавления, зависимость, экспериментальные данные, обработка, оценка параметров зависимости, интервальный подход

DOI: 10.31857/S0235010621020067

### ВВЕДЕНИЕ

Главной целью данного исследования является оценивание параметров зависимостей теплоты плавления от температуры плавления. Экспериментальные данные имеют весьма значительные погрешности измерений. Их обработка ведется в условиях неопределенности: полностью отсутствует информация о вероятностных характери-

стиках погрешностей измерений (известно только ограничение на максимальное значение погрешностей измерения) и выборки экспериментальных замеров короткие. В таких условиях стандартные статистические методы могут быть применены только формально. Тем не менее, обычно на практике для получения сравнительных результатов используется метод наименьших квадратов (МНК).

В практике применения интервального подхода известно несколько методов восстановления линейной зависимости, например, метод центра неопределенности, метод максимума согласования, метод простого интервального оценивания и т.д. В настоящей работе использовался наглядный и простой в вычислительном плане метод парциальных информационных множеств [1–3].

В интервальном анализе накрывающий зашумленный замер представляется интервалом, в котором гарантированно находится истинное значение. Далее выполняются операции, результат которых также является гарантированным. Данный подход оказался весьма конструктивным при обработке данных по органическим соединениям [2] и теплофизических данных по солевым системам [20].

Плавление расплавленных солей происходит при высоких температурах на фоне теплового потока, необходимого для поддержания температуры. Это увеличивает неопределенность получаемого результата, и не позволяет говорить о точном значении измеряемой величины.

Измерения теплоты плавления могут быть выполнены с помощью дроп-калориметрии [4, 5] и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) [6–16]. В дроп-калориметрии измеряемым параметром является энтальпия образца. Температурная зависимость энтальпии прерывается в точке плавления. Разница между значениями энтальпии для твердого и жидкого состояний является теплотой плавления. С помощью метода ДСК теплота плавления рассчитывается по площади пика плавления.

Логично предположить, что чем выше температура плавления, тем больше теплота плавления. Эта тенденция является частью более широкой взаимосвязи, известной, как правило Трутона, которое связывает энтальпию фазового перехода с его температурой. Оно справедливо как для испарения чистых элементов [17], так и для их плавления [18, 19].

Корреляция между энтальпией плавления и температурой плавления галогенидных солей щелочных металлов была представлена в нашей предыдущей статье [20]. Плавление солевых смесей, в отличие от индивидуальных солей, происходит в некотором температурном интервале. Исключения составляют эвтектические смеси и координационные соединения. Данные типы смесей плавятся так же, как индивидуальные соли, в конкретной неименной точке. При этом эвтектические смеси плавятся первыми, поскольку обладают наименьшей температурой плавления. Индивидуальные соли плавятся вторыми, так как являются наиболее тугоплавкими. Ранее нами было показано [21], что теплота плавления эвтектических смесей галогенидов щелочных металлов описывается той же эмпирической формулой (связывающей теплоту и температуру плавления), что получена и для индивидуальных галогенидов щелочных металлов. Позднее было найдено соотношение между теплотой и температурой плавления для криолитов.

Координационные соединения галогенидов редкоземельных металлов (РЗМ) имеют ту же химическую формулу, что и криолиты. По теплоте плавления этих соединений накоплен серьезный экспериментальный материал, что позволяет описать взаимосвязь теплоты и температуры плавления. Имеющиеся литературные данные представлены в табл. 1 в том виде, как они представлены в оригинальных статьях. Для математической обработки эти результаты были пересчитаны, исходя из их молекулярного состава, поскольку соединения типа  $M_3ReX_6$  состоят из 4 элементарных молекул: 3  $MX$  и 1  $ReX_3$ , где  $M$  – щелочной металл,  $Re$  – редкоземельный элемент,  $X$  –

**Таблица 1.** Значения теплоты и температур плавления координационных соединений галогенидов РЗМ [6–16]

Соединение	$T_{\text{пл}}, \text{К}$	$H_{\text{пл}}, \text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$	Соединение	$T_{\text{пл}}, \text{К}$	$H_{\text{пл}}, \text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$
$\text{K}_3\text{CeCl}_6$	908	9.775	$\text{K}_3\text{NTbBr}_6$	983	12.00
$\text{K}_3\text{NdCl}_6$	973	12.00	$\text{Rb}_3\text{LaBr}_6$	940	11.675
$\text{Cs}_3\text{LaCl}_6$	1055	14.675	$\text{Rb}_3\text{NdBr}_6$	998	12.45
$\text{Cs}_3\text{PrCl}_6$	1093	15.275	$\text{Rb}_3\text{TbBr}_6$	1047	14.675
$\text{Cs}_3\text{NdCl}_6$	1103	16.60	$\text{Cs}_3\text{NdBr}_6$	1055	15.275
$\text{Rb}_3\text{CeCl}_6$	1016	13.10	$\text{Cs}_3\text{TbBr}_6$	1083	15.15
$\text{Rb}_3\text{LaCl}_6$	978	12.55	$\text{Cs}_3\text{CeBr}_6$	1034	14.40
$\text{K}_3\text{NdBr}_6$	918	10.35	$\text{Rb}_3\text{NdCl}_6$	1060	14.70

галогенид. Это позволяет сравнивать полученные результаты со свойствами простых солей.

В представленном диапазоне температур зависимость теплоты плавления от температуры плавления можно описать линейной функцией вида

$$H(T) = B \cdot T + A, \quad (1)$$

где  $T$  – температура плавления, К;  $H$  – теплота плавления, кДж · моль<sup>-1</sup>;  $B$  и  $A$  – параметры (коэффициенты) зависимости,  $B$  – кДж · моль<sup>-1</sup> · К<sup>-1</sup>; и  $A$  – кДж · моль<sup>-1</sup> соответственно.

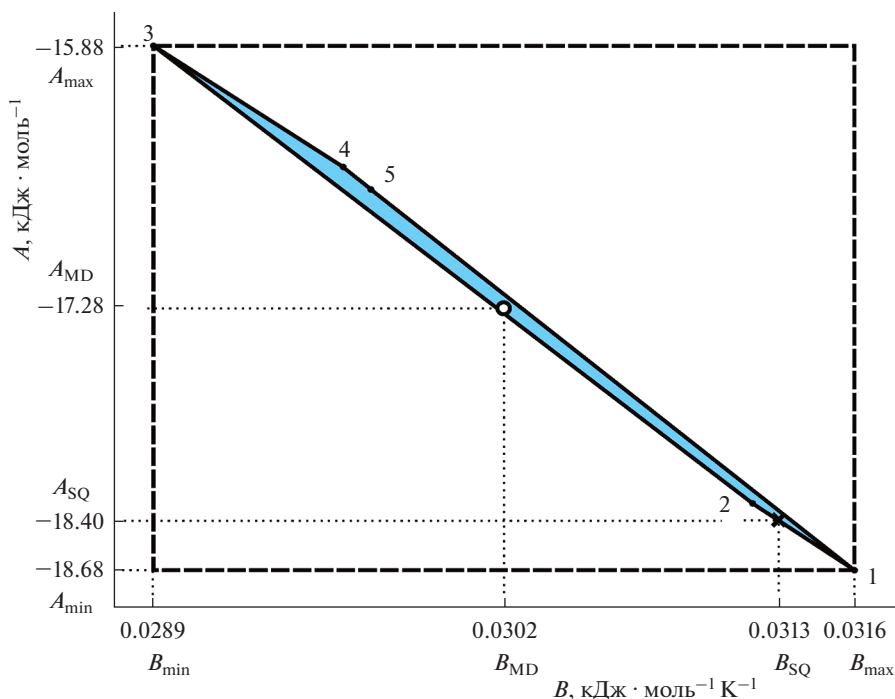
## РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Экспериментальные данные представляются выборкой  $\{T_n, H_n\}$ ,  $n = 1, \dots, N$ , замеров температуры  $T_n$  и теплоты плавления  $H_n$  (табл. 1, длина выборки  $N = 16$  замеров). Значения теплоты плавления пересчитаны на моль вещества, рассматривая соединение  $\text{M}_3\text{LaX}_6$  как вещество, состоящее из 4 молекул  $\text{LaX}_3$  и  $\text{MX}$ , где  $\text{MX}$  – галогенид щелочного металла,  $\text{LaX}_3$  – галогенид щелочноземельного металла. Известно также ограничение  $e_{\text{max}} = 0.62$  кДж · моль<sup>-1</sup> на максимальную величину погрешности измерений теплоты  $H_n$ . Значения температуры плавления полагаются известными точно.

В практике обработки (интервальными методами) зашумленных экспериментальных данных искомое множество допустимых (совместных с исходными данными) значений параметров может иметь сложную конфигурацию, например, в нашем случае это узкий многоугольник. В таких случаях обычно принято приближенно описывать искомое множество в форме бруса (в нашем случае прямоугольника на плоскости  $B \times A$ ), минимального по включению (т.е. с минимальными интервалами по каждому из параметров).

При ограничении на максимальную величину погрешностей измерений  $e_{\text{max}} = 0.62$  кДж · моль<sup>-1</sup>, информационное множество параметров (рассчитанное по методу парциальных информационных множеств) представлено на рис. 1.

**Замечание.** При предварительном анализе представленной выборки зашумленных замеров было найдено “минимальное–предельное” значение ограничения  $e_{\text{max}}^* \approx 0.554$  кДж · моль<sup>-1</sup>, при котором непустое информационное множество становится практически точкой. Экспериментаторы для расчета выходных значений увеличили



**Рис. 1.** Информационное множество параметров  $(B, A)$  (заливка); вершины, №№ 1–5; средняя точка множества – белый кружок; оценка по МНК – крестик; минимальный по включению брус отмечен штриховой линией.

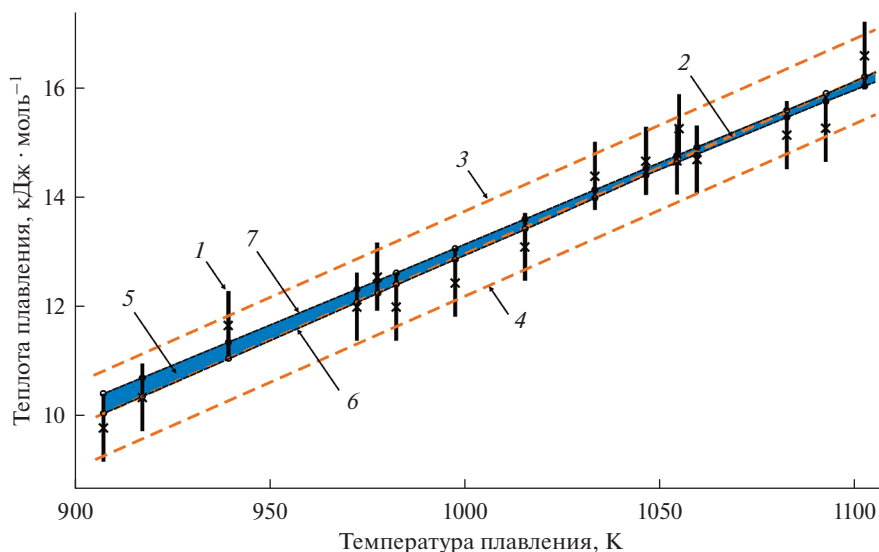
это значение на 12% до указанной величины  $e_{\max} = 0.62 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$  из практических соображений.

Это выпуклый неправильный многоугольник с линейными ребрами и пятью вершинами  $(B, A)$  №№ 1–5:  $(0.0316, -18.68)$ ,  $(0.0312, -17.98)$ ,  $(0.0289, -15.88)$ ,  $(0.0297, -16.54)$ ,  $(0.0298, -16.46)$ ,  $\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$  и  $\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$  соответственно. Получены следующие оценки: безусловные интервалы параметров уравнения (1):  $[B_{\min}, B_{\max}] = [0.0289, 0.0316] \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$  и  $[A_{\min}, A_{\max}] = [-18.68, -15.88] \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ ; координаты средней точки множества  $B_{\text{MD}} = 0.0302 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$ ;  $A_{\text{MD}} = -17.28 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ . При этом в качестве оценки точности результата используется радиус (половина ширины) этих интервалов  $\Delta B = 0.5 (B_{\max} - B_{\min}) = 0.0015 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$  и  $\Delta A = 0.5 (A_{\max} - A_{\min}) = 1.4 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ . В результате получаем (необходимую исследователям) следующую аппроксимирующую зависимость (по средней точке):

$$H_{\text{пл}}(T_{\text{пл}}) = 0.0302T_{\text{пл}} - 17.28, \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}.$$

На рис. 2 приводятся результаты обработки данных табл. 1, а для качественного сравнения указана аппроксимирующая прямая, полученная по МНК.

Формальное применение МНК дало следующие значения коэффициентов:  $B_{\text{SQ}} = 0.0313 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$ ;  $A_{\text{SQ}} = -18.40 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ ; среднеквадратичное отклонение  $\sigma_{\text{SQ}} = 0.391 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ , как показатель разброса зашумленных замеров выборки.



**Рис. 2.** Результаты обработки экспериментальных данных теплоты плавления (соединения редких земель); крестики – 16 замеров; 1 – интервалы неопределенности замеров (вертикальные отрезки); 2 – аппроксимирующая прямая по МНК (штриховая линия); 3 – верхняя граница  $+2\sigma_{SQ}$  допустимых значений процесса по МНК (штриховая линия); 4 – нижняя граница  $-2\sigma_{SQ}$  допустимых значений процесса по МНК (штриховая линия); 5 – трубка (область) допустимых зависимостей по интервальному подходу (заливка); 6 – нижняя граница трубки (пунктир); 7 – верхняя граница трубки (пунктир).

Итоговое уравнение зависимости по МНК принимает вид:

$$H_{плSQ}(T_{пл}) = 0.0313T_{пл} - 18.40, \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}.$$

Если сравнить температурные зависимости теплоты плавления для координационных соединений редкоземельных металлов, алюминия (криолиты) и для галогенидов щелочных металлов (рис. 3), можно увидеть (табл. 2), что коэффициенты температурной зависимости совпадают в пределах найденных оценок их точности.

**Таблица 2.** Значения коэффициентов уравнения (1) для различных групп солей

Объект	Интервальный подход		Метод наименьших квадратов	
	параметр $A_{ср}$ , кДж · моль <sup>-1</sup>	параметр $B_{ср}$ , кДж · моль <sup>-1</sup> · К <sup>-1</sup>	параметр $A$ , кДж · моль <sup>-1</sup>	параметр $B$ , кДж · моль <sup>-1</sup> · К <sup>-1</sup>
Криолиты [21]	-16.65	0.036	-14.25	0.034
Соединения РЗМ	-15.02	0.032	-17.92	0.031
Щелочные металлы [20]	-13.80	0.038	-12.12	0.036

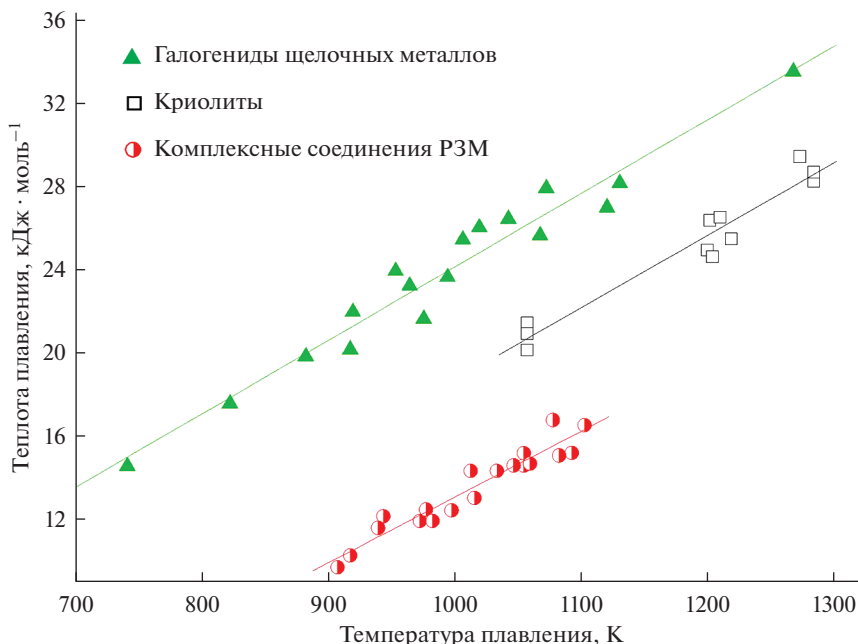


Рис. 3. Зависимость теплоты плавления от температуры плавления для соединений и солей.

## ВЫВОДЫ

1. Теплота плавления координационных соединений галогенидов РЗМ хорошо описывается линейной зависимостью (прямо пропорциональна) температуре плавления.
  2. Коэффициент пропорциональности равен аналогичному коэффициенту, полученному для галогенидов щелочных металлов.
  3. Координационные соединения галогенидов РЗМ алюминия имеют похожую зависимость теплоты плавления от температуры плавления.
- Работа выполнена при поддержке РФФИ, проект № 18-01-00410.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Жолен Л., Кифер М., Дидри О., Вальтер Э. Прикладной интервальный анализ. Москва–Ижевск, Регулярная и хаотическая динамика, 2007.
2. Kumkov S.I., Mikushina Yu.V. Interval approach to identification of catalytic process parameters // *Reliable Computing*. 2014. **19**. № 2. P. 197–214.
3. Kumkov S. An estimation problem of chemical process with confluent parameters: An interval approach // *Reliable Computing*. 2016. **22**. 11. P. 15–25.
4. Holm B., Grönvold F. Enthalpies of fusion of alkali cryolites determined by drop calorimetry // *Acta Chem. Scand*. 1973. **27**. P. 2043–2050.
5. O'Brien C., Kelley K. High temperature heat content of cryolite, anhydrous aluminium fluoride and sodium fluoride // *J. Amer. Chem. Soc.* 1957. **79**. P. 5616–5618.
6. Bounouri Y., Berkani M., Zamouche A., Danczack A., Choipacka I., Rycerz L. // *J. Therm. Anal. Calorim.* 2018. **133**. P. 1589–1596.  
<https://doi.org/10.1007/s10973-018-7180-4>
7. Rycerz L., Ingier-Stocka E., Gaune-Escard M. Thermodynamic and transport properties of  $M_3CeBr_6$  compounds // *J. Therm. Anal. Calorim.* 2010. **101**. P. 493–498.
8. Rycerz L., Gaune-Escard M. // *J. Therm. Anal. Calorim.* 2010. **68**. P. 973–981.  
<https://doi.org/10.1023/A:1016102925181>

9. Gaune-Escard M., Bogacz A., Rycerz L., Szczepaniak W. // *J. Therm. Anal.* 1995. **45**. P. 1117–1124. <https://doi.org/10.1007/BF02547484>
10. Rycerz L., Gaune-Escard M. // *J. Therm. Anal. Calorim.* 1999. **56**. P. 355–363. <https://doi.org/10.1023/A:1010102802661>
11. Pilarek B., Rycerz L., Szczygiel I. // *J. Therm. Anal. Calorim.* 2016. **125**. P. 1125–1133. <https://doi.org/10.1007/s10973-016-5496-5>
12. Gaune-Escard M., Rycerz L., Szczepaniak W., Bogacz A. // *J. Alloy. Comp.* 1994. 204. P. 189–192. [https://doi.org/10.1016/0925-8388\(94\)90090-6](https://doi.org/10.1016/0925-8388(94)90090-6)
13. Dańczak A., Rycerz L. // *J. Therm. Anal. Calorim.* 2016. **126**. P. 299–305. <https://doi.org/10.1007/s10973-016-5547-y>
14. Gaune-Escard M., Rycerz L. // *Monatsh. Chem.* 2003. **134**. P. 777–786. <https://doi.org/10.1007/s00706-002-0582-8>
15. Gong W., Wua Y., Zhanga R., Gaune-Escard M. // *Calphad.* 2012. **36**. P. 44–51. <https://doi.org/10.1016/J.Calphad.2011.11.001>
16. Gong W., Yue Wu Y., Chen T., Feng S., Gaune-Escard M., Jin Z. Thermodynamic investigation of the RbBr–TbBr<sub>3</sub> system // *Calphad.* 2010. **34**. P. 176–179.
17. Wisniak J.F. Thomas Trouton: The man, the Rule and the Ratio // *Chemical Educator*, 2001. **6**. P. 55–61.
18. Sawamura H. The relation between entropy of fusion or heat of fusion of metallic elements and their crystal structure // *Trans JIM.* 1972. **13**. P. 225.
19. Kaptay G. On the solid/liquid interfacial energies of metals and alloys // *J. Mat. Sci.* 2018. **53**. P. 3767–3784.
20. Redkin A., Korzun I., Reznitskikh O., Yaroslavtseva T., Zaikov Yu., Kumkov S. // *J. Therm. Anal. Calorim.* 2018. **13**. P. 2021–2026. <https://doi.org/10.1007/S10973-017-6650-4>
21. Redkin A.A., Pershina S.V., Il'ina E.A., Kataev A.A., Zaikov Yu.P. Heat of fusion of Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub> eutectic mixtures with CaF<sub>2</sub> and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> // *Chimica Techno Acta.* 2019. **6**. № 3. P. 104–110.

## PROCESSING THE THERMOPHYSICAL DATA OF COORDINATION COMPOUNDS OF REM HALIDES BY INTERVAL APPROACH

A. A. Redkin<sup>1</sup>, S. I. Kumkov<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Institute of High-Temperature Electrochemistry, Ural Branch of the RAS, Yekaterinburg, Russia*

<sup>2</sup>*Institute of Mathematics and Mechanics, Ural Branch of the RAS, Yekaterinburg, Russia*

Analysis of literature data on heat of fusion and melting temperature of coordination compounds of rare earth elements halides was carried out. The interval approach was applied to describing the empirical dependencies. The approach is based on methods of the Interval Analysis and allows one to perform processing the experimental data that have measuring error of significant values under completely unknown their probabilistic properties and under very short sample of measurements. Only the maximal (on modulus) value of the errors can be given in advance. Under such conditions, the standard approaches of the mathematical statistics can be used formally. For description of the process under investigation, the empiric linear dependence of the fusion heat on the fusion temperature is used. The interval processing results (building the information set of parameters and the tube of compatible dependences was performed by the partial information sets method) are compared with estimations of these parameters calculated by the formal application of the standard least squares method (LSQM). Comparison of these results shows that these estimates are sufficiently close, but the interval approach gives better accuracy. For the linear dependency on temperature, its parameters for the rare earth metal halide compounds are sufficiently close to ones for the alkali metal halides. Since the melting temperatures of almost all coordination compounds of the rare-earth metal halides are known, the found estimations and dependences make it possible to estimate the fusion heat of these halides in the case when the experimental data are unavailable.

**Keywords:** thermophysical data, REM halides, coordination compounds, heat of fusion, melting point, dependence, experimental data, processing, estimation of dependence parameters, interval approach

## REFERENCES

1. Jaulin L., Kieffer M., Didrit O., Walter E. Applied Interval Analysis. Springer-Verlag, London. 2001. [In Russian].
2. Kumkov S.I., Mikushina Yu.V. Interval approach to identification of catalytic process parameters // Reliable Computing. 2014. **19**. № 2. P. 197–214.
3. Kumkov S. An estimation problem of chemical process with confluent parameters: An interval approach // Reliable Computing. 2016. **22**. 11. P. 15–25.
4. Holm B., Gronvold F. Enthalpies of fusion of alkali cryolites determined by drop calorimetry // Acta Chem. Scand. 1973. **27**. P. 2043–2050.
5. O'Brien C., Kelley K. High temperature heat content of cryolite, anhydrous aluminium fluoride and sodium fluoride // J. Amer. Chem. Soc. 1957. **79**. P. 5616–5618.
6. Bounouri Y., Berkani M., Zamouche A., Danczack A., Chojpacka I., Rycerz L. // J. Therm. Anal. Calorim. 2018. **133**. P. 1589–1596.  
<https://doi.org/10.1007/s10973-018-7180-4>
7. Rycerz L., Ingier-Stocka E., Gaune-Escard M. Thermodynamic and transport properties of  $M_3CeBr_6$  compounds // J. Therm. Anal. Calorim. 2010. **101**. P. 493–498.
8. Rycerz L., Gaune-Escard M. // J. Therm. Anal. Calorim. 2010. **68**. P. 973–981.  
<https://doi.org/10.1023/A:1016102925181>
9. Gaune-Escard M., Bogacz A., Rycerz L., Szczepaniak W. // J. Therm. Anal. 1995. **45**. P. 1117–1124.  
<https://doi.org/10.1007/BF02547484>
10. Rycerz L., Gaune-Escard M. // J. Therm. Anal. Calorim. 1999. **56**. P. 355–363.  
<https://doi.org/10.1023/A:1010102802661>
11. Pilarek B., Rycerz L., Szczygiel I. // J. Therm. Anal. Calorim. 2016. **125**. P. 1125–1133.  
<https://doi.org/10.1007/s10973-016-5496-5>
12. Gaune-Escard M., Rycerz L., Szczepaniak W., Bogacz A. // J. Alloy. Comp. 1994. **204**. P. 189–192.  
[https://doi.org/10.1016/0925-8388\(94\)90090-6](https://doi.org/10.1016/0925-8388(94)90090-6)
13. Dańczak A., Rycerz L. // J. Therm. Anal. Calorim. 2016. **126**. P. 299–305.  
<https://doi.org/10.1007/s10973-016-5547-y>
14. Gaune-Escard M., Rycerz L. // Monatsh. Chem. 2003. **134**. P. 777–786.  
<https://doi.org/10.1007/s00706-002-0582-8>
15. Gong W., Wua Y., Zhanga R., Gaune-Escard M. // Calphad. 2012. **36**. P. 44–51.  
<https://doi.org/10.1016/J.Calphad.2011.11.001>
16. Gong W., Yue Wu Y., Chen T., Feng S., Gaune-Escard M., Jin Z. Thermodynamic investigation of the RbBr–TbBr<sub>3</sub> system // Calphad. 2010. **34**. P. 176–179.
17. Wisniak J.F. Thomas Trouton: The man, the Rule and the Ratio // Chemical Educator, 2001. **6**. P. 55–61.
18. Sawamura H. The relation between entropy of fusion or heat of fusion of metallic elements and their crystal structure // Trans JIM. 1972. **13**. P. 225.
19. Kaptay G. On the solid/liquid interfacial energies of metals and alloys // J. Mat. Sci. 2018. **53**. P. 3767–3784.
20. Redkin A., Korzun I., Reznitskikh O., Yaroslavtseva T., Zaikov Yu., Kumkov S. // J. Therm. Anal. Calorim. 2018. **13**. P. 2021–2026.  
<https://doi.org/10.1007/S10973-017-6650-4>
21. Redkin A.A., Pershina S.V., Il'ina E.A., Kataev A.A., Zaikov Yu.P. Heat of fusion of  $Na_3AlF_6$  eutectic mixtures with  $CaF_2$  and  $Al_2O_3$  // Chimica Techno Acta. 2019. **6**. № 3. P. 104–110.