

Я.О. Шабловський

Термохімія нестандартних станів кристалічних фаз

*Гомельський державний технічний університет ім. П.О. Сухого
Білорусія, 246746, м. Гомель, просп. Октябрю, 48; e-mail: ya-shablovsky@yandex.ru; shablov@gstu.by*

Огляд присвячений шляхам термохімічного аналізу властивостей твердих реагентів, що беруть участь в реакціях в нестандартних умовах. Табульовані нові довідкові дані, що дозволяють здійснювати розрахунки таких реакцій. Обговорений критерій розмежування активуючої і пасивуючої дій підвищеного тиску при твердофазних перетвореннях. Викладена модель високотемпературного поліморфізму, що дозволяє описати його вплив на термохімічні властивості кристалів в нестандартних умовах.

Ключові слова: термохімічні розрахунки, термохімічні характеристики, твердофазне перетворення, неізобаричні умови, нестандартні умови, кристалічний реагент, поліморфізм.

Стаття постуила до редакції 10.01.2011; прийнята до друку 15.12.2011.

Вступ

При термохімічних розрахунках реакцій за участю твердих фаз тиск враховується в явному вигляді лише за наявністю в реакційній суміші газоподібних компонентів; для кристалічних реагентів тиск вважають стандартним [1, 2]. Отже, протікання твердофазних перетворень традиційно розглядається виключно в залежності від температури, хоча добре відомо [3, 4], що варіювання тиску здатне істотно впливати на ці перетворення.

По-перше, тиск підсилює міжгранулярні взаємодії в суміші твердих речовин. По-друге, тиск гальмує дифузію через вакансії в кристалічній ґратці і одночасно змінює загальну кількість дефектів в ній, причому можливі як анігіляція дефектів, так і збільшення їх кількості внаслідок бароіндуцированого переходу частини іонів в міжвузельні положення. По-третє, тиск спричиняє структурні трансформації в речовині – зміни валентних кутів і міжатомних відстаней, зміни характеру хімічних зв'язків та поліморфні перетворення.

Теоретичні дослідження твердофазних перетворень за нестандартних (особливо, неізобаричних) умов порівняно небагаточисельні. В сучасній хімії твердого тіла найбільші успіхи досягнуті в двох основних напрямках досліджень. Перший напрям – вивчення впливу тиску на природу і концентрацію дефектів кристалічної структури [5]. Другий напрям знаходиться в річищі кристалоквазіхімічного підходу [6]. В цьому огляді

проблема твердофазних перетворень за нестандартних умов розглянута з термодинамічної точки зору. Далі обговорюються шляхи термохімічного аналізу нестандартних станів кристалічних фаз, що реалізуються при підвищеному тиску та в області поліморфних перетворень.

I. Термохімія нестандартних станів кристалічних фаз зі структурою високої симетрії

Виходитимемо з відомих виразів для температурних залежностей молярної ентропії S речовини і приросту її молярної ентальпії H [1]:

$$S_T = S_{298}^0 + \int_{298}^T \frac{C_p}{T} dT, \Delta H_T = \Delta H_{298}^0 + \int_{298}^T C_p dT, \quad (1)$$

де T – температура, C_p – ізобарна молярна теплоємність, а верхній індекс $^{\circ}$ тут і далі відносить відповідні величини до стандартного тиску $p = p^0 = 101.325 \text{ кПа}$; для елементів приймається $\Delta H_{298}^0 = 0$. З (1) видно, що для розрахунку термохімічних характеристик кристалічної речовини в нестандартних умовах треба знати температурну залежність ізобарної теплоємності при відповідному значенні тиску $p > p^0$. Оскільки навіть в найбільш обширних довідкових виданнях [7 - 10] такі відомості відсутні, можна скористати рівність

$$\frac{\partial C_p}{\partial p} = \frac{\partial}{\partial p} \left(T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p \right) = T \frac{\partial}{\partial T} \frac{\partial S}{\partial p} = T \frac{\partial}{\partial T} \left(- \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \right) = -TV_{298}^0 \frac{\partial \alpha}{\partial T} \quad (2)$$

де $\alpha = \frac{1}{V_{298}^0} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \frac{-1}{V_{298}^0} \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T$ – коефіцієнт об'ємного

теплового розширення, V – молярний об'єм.

Для твердих тіл зазвичай вимірюється коефіцієнт лінійного теплового розширення \bar{a} уздовж якогонебудь кристалографічного напрямку [11, р. 6–7]. Кристали багатьох речовин мають високосиметричну структуру – кубічну, односну (гексагональну, тетрагональну чи тригональну) або ромбічну. Для кубічних кристалів

$$a = 3\bar{a}, \quad (3)$$

а для одноосних кристалів

$$\alpha = \bar{\alpha}_{\parallel} + 2\bar{\alpha}_{\perp}. \quad (4)$$

Тут і далі нижній індекс \parallel відповідає лінійному тепловому розширенню уздовж головної кристалографічної осі, нижній індекс \perp – лінійному тепловому розширенню перпендикулярно цієї осі. Якщо кристал має ромбічну структуру, то в такому разі

$$a = \bar{a}_X + \bar{a}_Y + \bar{a}_Z, \quad (5)$$

де \bar{a}_X , \bar{a}_Y і \bar{a}_Z – коефіцієнти лінійного теплового розширення уздовж трьох кристалографічних осей.

Температурну залежність коефіцієнта лінійного теплового розширення кристалічної фази, стійкої за стандартних умов, можна апроксимувати виразом

$$\bar{\alpha} = \bar{\alpha}_{298}^0 + \bar{\theta}_1(T - T^0) + \bar{\theta}_2(T - T^0)^2, \quad (6)$$

де $T^0 = 298,15 \text{ K}$, \bar{q}_1 і \bar{q}_2 – константи. Зі врахуванням (3) – (6) коефіцієнт об'ємного теплового розширення можна виразити у вигляді

$$\alpha = \alpha_{298}^0 + \theta_1(T - T^0) + \theta_2(T - T^0)^2, \quad (7)$$

При цьому для кубічних кристалів

$$q_1 = 3\bar{q}_1, \quad q_2 = 3\bar{q}_2, \quad (8)$$

для одноосних кристалів

$$q_1 = \bar{q}_{1\parallel} + 2\bar{q}_{1\perp} \quad q_2 = \bar{q}_{2\parallel} + 2\bar{q}_{2\perp} \quad (9)$$

а для ромбічних кристалів

$$q_1 = \bar{q}_{1X} + \bar{q}_{1Y} + \bar{q}_{1Z}, \quad q_2 = \bar{q}_{2X} + \bar{q}_{2Y} + \bar{q}_{2Z}. \quad (10)$$

Використовуючи (2) і (7), отримуємо:

$$\tilde{N}_p = C_p^0 - TV_{298}^0 (q_1 + 2q_2(T - T^0))(p - p^0) \quad (11)$$

З допомогою (11) із рівності (1) знаходимо, що при $p > p^0$

$$S_T = S_T^0 + \Delta_p S_T, \quad \Delta H_T = \Delta H_T^0 + \Delta_p H_T, \quad (12)$$

де

$$S_T^0 = S_{298}^0 + \int_{298}^T \frac{C_p^0}{T} dT,$$

$$\Delta H_T^0 = \Delta H_{298}^0 + \int_{298}^T C_p^0 dT,$$

а бароіндуцировані прирости $\Delta_p S_T$ і $\Delta_p H_T$ виражаються наступним чином:

$$\Delta_p S_T = -V_{298}^0 (q_1 T + q_2 (T - T^0)^2) (p - p^0), \quad (13)$$

$$\Delta_p H_T = -V_{298}^0 T^2 \left(\frac{q_1}{2} + q_2 \left(\frac{2T}{3} - T^0 \right) \right) (p - p^0), \quad (14)$$

За допомогою (13) і (14) можна виразити приріст молярної енергії Гіббса $G = H - TS$ речовини:

$$\Delta G_T = \Delta G_{298}^0 + \Delta G_T^0 + \Delta_p G_T, \quad (15)$$

де

$$\Delta G_T^0 = \int_{298}^T C_p^0 dT - T \int_{298}^T \frac{C_p^0}{T} dT, \quad (16)$$

$$\Delta_p G_T = V_{298}^0 \left[\frac{q_2 T^2}{3} + \left(\frac{q_1}{2} - q_2 T^0 \right) T + q_2 (T^0)^2 \right] (p - p^0) \quad (17)$$

З (15), (17) витікає, що один і той же тиск може залежно від температури надавати на реагент як активуючу дію ($\Delta_p G_T > 0$), так і пасивуючу дію ($\Delta_p G_T < 0$). Така альтернатива є, якщо

$$\Phi \equiv \frac{q_1^2}{4} - q_1 q_2 T^0 - \frac{(q_2 T^0)^2}{3} > 0, \quad (18)$$

При виконанні цієї вимоги існують два граничні значення температури:

$$T_- = \frac{3 \left(q_2 T^0 - \frac{q_1}{2} - \sqrt{\Phi} \right)}{2q_2}$$

$$T_+ = \frac{3 \left(q_2 T^0 - \frac{q_1}{2} + \sqrt{\Phi} \right)}{2q_2}, \quad (19)$$

Якщо $q_2 > 0$, тоді підвищення тиску надає при $T < T_-$ і при $T > T_+$ активуючу дію на реагент, а при

$T_- < T < T_+$ підвищення тиску пасивує реагент. Якщо ж $q_2 < 0$, то при $T_- < T < T_+$ підвищення тиску активує реагент, а в температурних областях $T < T_-$ і $T > T_+$ барична дія є пасивуючою.

При невиконанні вимоги (18) для речовин, у яких $q_2 > 0$, підвищення тиску при будь-яких температурах буде активуючим чинником; інакше ($q_2 < 0$) підвищення тиску при будь-яких температурах пасивує реагент.

Формули (11) – (19) відповідають традиційній

постановці експерименту, коли тиск є ізотропним (гідростатичним). У монокристалічних реагентів, що мають одноосну структуру, існує додаткова можливість зовнішнього (механічного) впливу на реакційну здатність – стискування уздовж кристалографічного напрямку. Результат такої дії можна описати за допомогою виразів (11) – (19),

Таблиця 1

Параметри об'ємного теплового розширення простих речовин

Елемент	$q_1 \cdot 10^9, \text{K}^{-2}$	$\theta_2 \times 10^{12}, \text{K}^{-3}$	Інтервал температур	$\delta, \%$
Ag	6,093	4.881	[280; 1300]	0.32
Al	12.381	13.004	[280; 920]	0.016
As	0.1027	- 0.136	[220; 1050]	0.74
Au	4.2066	1.593	[280; 1350]	0.023
C (алмаз)	8.999	- 6.571	[250; 850]	0.005
Ce	- 7.744	18.429	[350; 950]	0.06
Co	17.649	-13.892	[280; 730]	0.027
Cr	1.1024	3.146	[280; 2050]	0.072
Cu	5.5073	2.644	[280; 1350]	0.014
Dy	17.805	- 10.692	[280; 1220]	0.022
Er	-13.867	32.303	[280; 1250]	0.016
Fe	17.422	- 17.258	[280; 1000]	0.79
Ge	4.349	- 1.140	[280; 1160]	0.035
Ir	1.806	1.483	[280; 1180]	0.084
La	10.488	0.030	[280; 1120]	0.305
Li	24.8166	- 879.31	[250; 300]	0.047
Lu	18.561	- 8.231	[280; 1150]	0.032
Mo	1.8252	0.0078	[280; 2600]	0.006
Nb	1.995	- 0.220	[200; 2620]	0.071
Ni	- 0.222	2.616	[500; 1600]	0.012
Pb	7.164	- 0.158	[280; 1150]	0.001
Pr	- 1.388	11.777	[280; 920]	0.224
Pt	1.794	1.0663	[280; 2300]	0.048
Re	3.203	- 4.204	[280; 790]	0.0747
Rh	4.217	0.819	[280; 1200]	0.0127
Si	1.146	- 0.352	[650; 2000]	0.192
Sm	≈ 0.673	≈ 0	[280; 560]	-
Ta	1.018	0.004	[200; 2750]	0.041
Th	7.273	- 3.216	[280; 1150]	0.027
Ti	5.049	0.549	[280; 1100]	0.0067
V	5.832	- 0.568	[280; 1600]	0.081
W	5.846	0.3468	[280; 3500]	0.43
Yb	23.194	- 32.631	[350; 800]	0.238

Таблиця 2

Параметри лінійного теплового розширення кристалів простих речовин з односною структурою

Елемент	$\bar{q}_{1\parallel} \cdot 10^9, \text{K}^{-2}$	$\bar{\theta}_{2\parallel} \cdot 10^{12}, \text{K}^{-3}$	Інтервал температур	$\delta, \%$	$\bar{\theta}_{1\perp} \cdot 10^9, \text{K}^{-2}$	$\bar{\theta}_{2\perp} \cdot 10^{12}, \text{K}^{-3}$	Інтервал температур	$\delta, \%$
Be	22.233	- 19.524	[280; 800]	0.21	26.807	- 22.971	[280; 800]	0.034
Bi	1.7978	0.592	[200; 550]	0.083	4.255	- 127.64	[200; 570]	0.155
C (графіть)	8.541	- 8.451	[280; 850]	0.076	4.338	- 1.788	[280; 850]	0.656
Cd	- 19.539	- 165.87	[280; 500]	0.015	31.949	266.48	[280; 500]	0.012
Os	2.712	3.832	[280; 850]	0.656	1.428	3.930	[280; 850]	0.229
Ru	3.248	1.357	[280; 2500]	0.028	2.424	1.115	[280; 2600]	0.027
Sc	- 3.361	5.797	[580; 1320]	0.07	4.554	0.212	[250; 1350]	0.004
Sn	64.742	- 70.436	[280; 500]	0.043	25.731	- 24.824	[280; 500]	0.314
Y	- 1.705	6.810	[280; 1120]	2.01	- 0.474	9.328	[280; 1120]	0.78
Zn	- 1.569	- 90.0	[300; 650]	1.225	- 19.848	152.381	[350; 650]	0.526
Zr	8.2575	1.399	[250; 1200]	0.001	1.1605	- 1.522	[280; 1200]	0.050

формально замінивши в них ізотропний тиск p осьовим стискуванням, а величини q_1 і q_2 – відповідними значеннями \bar{q}_1 і \bar{q}_2 . Параметри \bar{q}_1 і \bar{q}_2 для стискувань уздовж головної кристалографічної осі і перпендикулярно їй розрізняються, тому різні напрями стискування монокристалічного реагенту з одноосною структурою по-різному впливають на його реакційну здатність. В особливому випадку, коли

$$\bar{q}_{2\parallel} \cdot \bar{q}_{2\perp} < 0, \quad (20)$$

стискування реагенту з одноосною структурою уздовж головної осі і перпендикулярно їй надаватимуть на реакційну здатність протилежні дії. Реагентам з кубічною структурою це не властиво: стискування монокристала в будь-якому з трьох ортогональних кристалографічних напрямів впливатиме на його реакційну здатність так само, як і дія гідростатичного тиску. Для монокристалічних реагентів з ромбічною структурою, навпаки, всі три ортогональні стискування взаємно нееквівалентні.

На сучасному етапі із кристалів з ромбічною структурою достовірні відомості про теплове розширення в широкому інтервалі температур наявні лише для урану, для якого на підставі експериментальних даних [12] нами отримані значення $\bar{q}_X = 2.37 \cdot 10^{-8} \text{ K}^{-2}$,

$$\bar{q}_X = 4.57 \cdot 10^{-11} \text{ K}^{-3}, \quad \bar{q}_Y = 3.65 \cdot 10^{-9} \text{ K}^{-2},$$

$$\bar{q}_Z = -7.49 \cdot 10^{-11} \text{ K}^{-3}, \quad \bar{q}_Z = 3.61 \cdot 10^{-8} \text{ K}^{-2},$$

$\bar{q}_Z = 2.18 \cdot 10^{-11} \text{ K}^{-3}$. Характеристики теплового розширення елементів з кубічною і з одноосною структурою, визначені в результаті обробки експериментальних даних [11, 13-27], приведені в таблицях 1 і 2 зі вказівкою інтервалу температур (у кельвинах) і максимальної погрішності δ (у відсотках). Для самарія погрішність δ не вказана, оскільки наявні експериментальні дані дозволили оцінити лише параметр q_1 .

II. Термохімія нестандартних станів кристалічних фаз зі структурою низької симетрії

Викладене у попередньому розділі охоплює випадки, коли структура реагенту має кубічну,

одноосну або ромбічну симетрію. Обговоримо тепер метод термохімічної оцінки реакційної здатності кристалів, які мають структуру з низькою симетрією – моноклінною або триклінною.

Виходитимемо з того, що баричні поправки $\Delta_p S_T$ і $\Delta_p G_T$ можна виразити наступним чином:

$$\Delta_p S_T = - \int_{p^0}^p a dp, \quad (21)$$

$$\Delta_p G_T = \int_{p^0}^p V dp. \quad (22)$$

Нехтуючи зміною стисливості кристалів при підвищенні тиску, запишемо:

$$V = V^0 - b(p - p^0), \quad (23)$$

де $b = \frac{-1}{V^0} (\partial V / \partial p)_T$ – об'ємна стисливість.

Визначення величини b для низькосиметричних кристалів пов'язано із значними труднощами, тому експериментальні дані про об'ємну стисливість таких кристалів в літературі відсутні. Вказану перешкоду можна обійти, якщо при стандартному тиску кристал виявляє поліморфізм. Тоді при температурах, не дуже далеких від точки поліморфного перетворення T_I , тобто при $|T - T_I| < T_I$, можна застосувати рівності [28]

$$a = \frac{gC_p}{TV^0}, \quad (24)$$

$$b = g^2 \frac{C_p}{TV^0}, \quad (25)$$

де $g = \frac{dT_I}{dp}$. Підставляючи (24) в (21), а (23) і (25) – в (22), отримуємо:

$$\Delta_p S_T = - \frac{gC_p}{TV_{298}^0} (p - p^0), \quad (26)$$

$$\Delta_p G_T = V_{298}^0 (p - p^0) - \frac{g^2 C_p^0}{2TV_{298}^0} (p - p^0)^2 \quad (27)$$

В свою чергу, формули (26) та (27) дозволяють виразити бароіндуцирований прирост $\Delta_p H_T$ молярної ентальпії $H = G + TS$:

$$\Delta_p H_T = V_{298}^0 (p - p^0) - \frac{gC_p^0}{TV_{298}^0} (p - p^0) - \frac{g^2 C_p^0}{2TV_{298}^0} (p - p^0)^2 \quad (28)$$

Формули (26) – (28) дозволяє оцінити нестандартну реакційну здатність кристалічної речовини у випадках, коли дані про її теплове розширення відсутні або не можуть бути представлені в придатному для розрахунків по формулах (11) – (17) вигляді із-за низької симетрії структури реагента. Температурні залежності теплоємності при

стандартному тиску $C_p^0(T)$ наявні в багатьох довідниках (див., наприклад, [7 – 10]). Значення γ , отримані шляхом обробки літературних даних [29 – 232], приведені в таблицях 3 та 4.

Таблиця 3

Термохімічні характеристики поліморфізма деяких речовин

Речовина	T_{λ}^0 , К	γ , К/Па	Θ^0 , кДж/моль	ΔV^0 , см ³ /моль
Ca	721	33	1,15	0,053
Dy	1657	50	4	0,121
Ho	1701	120	4,7	0,332
Np	850	54	5,3	0,337
Sr	830	-100	0,83	-0,1
Tb	1560	4	5	0,013
U	941	50	2,8	0,149
	1048	25	4,77	0,114
AgNO ₂	435	15,7	2,554	0,092
Ag ₂ HgI ₄	325	23,7	4,35	0,317
Ag ₂ Te	423	114,8	0,69	0,187
BaTiO ₃	200 ± 5	- 12	0,054	- 0,003
	284,4 ± 5	- 30	0,11	- 0,012
BiBr ₃	428	120	1,1	0,308
CCl ₄	225,3	192	4,55	3,877
CH ₃ CN	218	220	0,85	0,858
CH ₃ D	15,5	71,4	0,057	0,263
	22,8	40	0,166	0,291
CoSO ₄	705	93	6,7	0,884
CsH ₂ PO ₄	503	26,5	7,615	0,401
CsPbBr ₃	404	113	10,5	2,937
Cs ₂ SO ₄	940	173	2,5	0,460
CuCl	680	80,9	4	0,476
Cu ₂ S	376	5,04	5,6	0,075
	623	180	0,84	0,243
	718	250	1,2	0,418
Cu ₂ Se	383	- 6,24	4,85	- 0,079
Cu ₃ Au	663	21	4	0,127
KBF ₄	556	224	13,3	5,358
KD ₂ PO ₄	220	- 24 ± 0,1	0,42	- 0,046
KH ₂ AsO ₄	96	- 21	0,3	- 0,066
KH ₂ PO ₄	123	- 46	~ 0	0
KPF ₆	258,3	78	2,94	0,888
	273	218	26	20,762
K ₂ Mn ₂ (SO ₄) ₃	191	68,6	1,91	0,686
LaOF	758	29,2	5,37	0,207
MgCd	524 ± 1	30	4,7 ± 0,8	0,269

Речовина	T_{λ}^0 , К	γ , К/ГПа	Θ^0 , кДж/моль	ΔV^0 , см ³ /моль
MgCd ₃	357 ± 1	24	4,35 ± 0,33	0,292
ND ₄ Cl	249,2	77	0,441	0,136
NH ₄ Br	107,4	640	0,12	0,715
	234,85	- 280	0,65	- 0,775
	412,6	1170	3,2	9,074
NH ₄ Cl	242,4	85,8	1,17	0,414
	457	1930	4,18	17,653
NH ₄ HSO ₄	154	886	1,25	7,192
	270	176	0,6	0,391
NH ₄ I	260	1368	3,4	17,889
(NH ₄) ₂ BeF ₄	177,2 ± 0,5	- 22	0,0105	- 0,001
	182,9 ± 0,5	- 17	0,84 ± 0,08	- 0,078
NaAg(NO ₂) ₂	309	94 ± 2	3,4	1,034
NaD ₃ (SeO ₃) ₂	298	- 33	1,68	- 0,186
NaNO ₃	548	60	3,95	0,432
Na ₂ MoO ₄	910	- 60	9	- 0,593
PbHfO ₃	426	59	1,2	0,166
PbTiO ₃	763	- 84 ± 3	1,45	- 0,160
RbBF ₄	519	267	12	6,173
RbH ₂ AsO ₄	110	- 46	0,25	- 0,105
RbNO ₃	437	116	3,9	1,035
	492	627	3,2	4,078
	556	50	0,96	0,086
RbN ₃	588	425	4,6	3,325
Rb ₂ CO ₃	576	113	1,25	0,245
Rb ₂ SO ₄	915	200	4,2	0,918
Sb ₂ O ₃	878	- 800	4,2	- 3,827
SrCO ₃	1198	63	19,66	1,034
ZnSO ₄	1027	36	20	0,701
ZrO ₂	1448 ± 30	- 300	7	- 1,450
	2623	- 136	13	- 0,674

При підготовці цих таблиць автор зважав на те, що при розрахунку температурного і баричного режимів здійснення реакції за участю поліморфного реагенту треба враховувати об'ємний ефект. Саме, якщо температурна область реакції захоплює точку поліморфного перетворення твердого реагента, то із-за стрибкоподібної зміни в цій точці молярного об'єму речовини областям $T < T_I$ і $T > T_I$ в загальному випадку може відповідати не лише різна кінетика, але й різний механізм протікання хімічного перетворення такого реагенту. Волюмометричні дослідження поліморфізму доки проведені лише для невеликого числа кристалічних речовин. Тому, зважаючи на виняткову практичну значущість згаданої проблеми, в ході проведеної обробки літературних даних про термохімічні властивості поліморфних кристалів поряд з визначенням

відповідних значень величини γ нами була виконана теоретична оцінка величини ΔV^0 стрибка молярного об'єму таких кристалів в точці поліморфного перетворення. Розрахунки проводилися по витікаючому з рівняння Клапейрона-Клаузіуса

співвідношенню $\Delta V^0 = \frac{T_I^0}{g \Theta^0}$, де Θ – теплота

перетворення, значення якої були запозичені з літературних джерел [9, 10, 233, 234]. На жаль, для багатьох кристалічних речовин величина Θ ще не вимірялась. Отже, таблиця 3 містить термохімічні характеристики 52 поліморфних речовин, для яких разом з величиною γ удалося визначити величину ΔV^0 , а в таблиці 4 вказані речовини, для яких доки удалося визначити лише величину γ .

Нахил лінії співіснування поліморфних модифікацій деяких речовин

Речовина	T_{λ}^0 , К	γ , К/ГПа	Речовина	T_{λ}^0 , К	γ , К/ГПа	Речовина	T_{λ}^0 , К	γ , К/ГПа
AgBF ₄	493	250	BiBr ₃	428	120	CsBF ₄	723	- 10,6
AgClO ₄	429	50,2	BiI ₃	573	112,5	CsCN	193	35,5
AgI	420	- 149	CaF ₂	1424 ± 10	- 60	CsCl	742	2000
AgNO ₃	432	- 88	CaSO ₄	1468 ± 10	230	CsClO ₄	482	317
Ag ₂ CrO ₄	752 ± 3	23	CaSiO ₃	1398 ± 10	210		758	- 85,5
Ag ₂ O	800	- 49	CdCr ₂ Se ₄	~ 128	- 8,2	CsD ₂ PO ₄	268	- 96
Ag ₂ S	450	15,7	Cd ₂ Nb ₂ O ₇	188	- 12		509	32,3
Ag ₂ SO ₄	700 ± 3	17,2		193	- 10	CsHF ₂	450	380
Ag ₂ Se	400	60,2		200	4	CsH ₂ AsO ₄	396	534
Ag ₂ SeO ₄	698 ± 6	65,4	Cd ₃ As ₂	868	16,3		438	540
AlPO ₄	448 ± 20	500	Ce	999 ± 5	- 14	CsH ₃ (SeO ₃) ₂	149	7
	857	260	CoS ₂	121	- 5,5	CsNO ₃	426	83
Al ₂ SiO ₅	1128	- 415	CrS	618	- 150	CsN ₃	424	39,6
As ₂ S ₃	443	134	CrTe	343	- 65	CsPbCl ₃	309	54
BaCO ₃	1083 ± 3	71,5	Cr ₃ Te ₄	325	- 62		314	52
BaMnF ₄	247	28	Cr ₅ Te ₆	325	- 62	CsPbF ₃	174,4	14
Be	1523	- 45	Cr ₇ Te ₈	343	- 53	CsSbF ₆	460,8	274
CsSrCl ₃	367	92	Gd ₂ (MoO ₄) ₂	432	295	KMnF ₃	186	39
	382	110	GeTe	683	- 31,6	KNO ₂	260	8
	390	101	HgI ₂	400	283		320	17
Cs ₂ CrO ₄	1020	220	HgS	618	343	KNO ₃	400,7	- 240
Cs ₂ SeO ₄	848	240	Hg ₂ Br ₂	143	440	KPbF ₃	571,5	89
CuBr	661	46,4	Hg ₂ Cl ₂	186	460	KSCN	414	176
CuCr ₂ S ₄	364	- 11,3	KAsF ₆	374,5 ± 2	299	KSbF ₆	289	- 6,2

Вещество	T_{λ}° , К	γ , К/ГПа	Вещество	T_{λ}° , К	γ , К/ГПа	Вещество	T_{λ}° , К	γ , К/ГПа
CuCr ₂ Se ₄	414	- 16,7	KAg ₄ I ₅	138,6	19,6	K ₂ CO ₃	694	168
CuI	645	17,7		194,1	9,49	K ₂ CrO ₄	943	220
	683	- 24,6	KCaCl ₃	808	212	K ₂ Cr ₂ O ₇	509,8	125
CuSO ₄	393	125	KClO ₃	530	92	K ₂ Hg(CN) ₄	110,5	1220
Fe	1185	- 110	KClO ₄	573	239	K ₂ PbCu(NO ₂) ₆	273	- 40
	1667	62	KD ₃ (SeO ₃) ₂	253,8	- 54		281	- 26,4
FeBO ₃	347,9	5,3	KHF ₂	469,6	239	K ₂ S	419	120
Gd	1535	- 10	KHSO ₄	442 ± 5	- 100	K ₂ SO ₄	856	183,5
	874,5	34,3		453 ± 5	101	K ₂ SeO ₄	130	- 65
Gd ₂ Ge ₂ O ₇	1523	- 370	KH ₃ (SeO ₃) ₂	211	- 50		749	224
K ₂ SnCl ₆	256	- 12,5	Li ₂ SeO ₄	838	82,3	NH ₄ Ag ₄ I ₅	134,7	- 5,41
	262,5	13,5	Li ₆ UO ₆	953	- 46		198,7	1,13
K ₂ Zn(SO ₄) ₂	423	150	MgSiO ₃	~ 1273	850	NH ₄ BF ₄	462	247
K ₂ Zn ₂ (SO ₄) ₃	137	8	Mg ₂ GeO ₄	1083	350		733	185
K ₃ FeF ₆	450	322	Mn	980 ± 20	143	NH ₄ ClO ₄	511	216
	500	104		1360 ± 10	45	NH ₄ HSeO ₄	249,5	- 21
K ₃ SmF ₆	805	245		1410 ± 5	62	NH ₄ H ₂ PO ₄	150	- 34
	843	107	MnF ₂	1023	- 160	NH ₄ IO ₃	370	95
K ₃ YF ₆	563	11,4	MnPt ₃	506	10	NH ₄ NO ₃	256	- 630
LaP ₅ O ₁₄	398	211 ± 5	MnSb	556	- 35		305	311
LiBH ₄	381	- 13	ND ₄ Br	~ 168	135		355,7	- 159
LiCsSO ₄	202	- 26		215	- 57		398,5	97
LiIO ₃	348	750		390	800	(NH ₄) ₂ ZnCl ₄	266	- 114

Речовина	T_{λ}° , К	γ , К/ГПа	Речовина	T_{λ}° , К	γ , К/ГПа	Речовина	T_{λ}° , К	γ , К/ГПа
LiNH ₄ SO ₄	283	- 25	(ND ₄) ₃ D(SO ₄) ₂	181	516	(NH ₄) ₃ H(SO ₄) ₂	265	- 19,2
Li ₂ CrO ₄	713	126		209	- 425		423	- 57,6
Li ₂ Ge ₇ O ₁₅	283,5	146		249	41	(NH ₄) ₃ H(SeO ₄) ₂	181	23
Li ₂ SO ₄	846	29		264	- 21		275	140
NaBF ₄	511	350	Na ₃ FeF ₆	901,5	72,5	Pb ₅ Ge ₃ O ₁₁	450	- 155
NaCN	172	34	Na ₃ TiF ₆	884	79,3	Pr	1069	29
	288,3	54,2	Na ₃ VF ₆	911,5	75,8	Pu	394	112
NaClO ₄	581	118	Nd	1128	16,5		478	270
NaH ₃ (SeO ₃) ₂	194	- 9,6	NdP ₅ O ₁₄	420	38		588	880
NaIO ₄	388	15,6	Ni	631	3,5	RbAg ₄ I ₅	208	1,4
NaNO ₂	178	140	NiCr ₂ O ₄	305,5	47	RbCaCl ₃	503	125
	437,2	40	Ni ₂ MnSb	334	30		573	134
NaN ₃	291	30	Ni ₂ MnSn	342	5,5	RbCaF ₃	193	36
NaOH	567 ± 3	- 42	PbF ₂	527	139	RbClO ₄	556	259
NaPF ₆	282	319	PbHAsO ₄	314	- 125	RbDSO ₄	251,1	127
Na ₂ CrO ₄	686	46	PbHPO ₄	310	- 140	RbHF ₂	445	277
Na ₂ SO ₄	443	30	PbI ₂	578	118	RbHSO ₄	263,5	120
	458	- 80	PbO	813	- 1000	RbH ₂ PO ₄	554	48
	514	66	Pb ₃ (PO ₄) ₂	453	- 85	RbH ₃ (SeO ₃) ₂	155	58
Na ₂ SeO ₄	852 ± 3	69	Pb ₃ (VO ₄) ₂	273	202	Rb ₂ ZnCl ₄	302	12,8
Na ₃ AlF ₆	838	58,3		374	- 121	S	368	390
SbCl ₅	197	440	Ti	1155	- 17,5	V ₂ D	403	36
SbSI	233	- 70	Tl	507	- 35	V ₂ H	443	9
	295	- 365	TlBF ₄	474,7	368		473	22
Sb ₂ S ₃	492	48			735	55,5	V ₂ O ₃	~ 150

Закінчення таблиці 4

Речовина	T_{λ}^0 , К	γ , К/ГПа	Речовина	T_{λ}^0 , К	γ , К/ГПа	Речовина	T_{λ}^0 , К	γ , К/ГПа
SiO ₂	846	261,6	TiClO ₄	539	180	YOF	844	34,2
	1143	1186	TiD ₂ PO ₄	350	- 35	Yb	1065	- 160
Sm	1190	30	TiF	354	- 35,1	Zn ₃ As ₂	923	12
SmOF	796	26,2	TiH ₂ PO ₄	230	- 100	Zn ₃ P ₂	1118	53
Sm ₂ (MoO ₄) ₂	468	294	TiI	429	- 530	Zr	1136	- 30
Sn	287	- 200	TiMnCl ₃	297	57,3	CBr ₄	320	300,67
Sn ₂ P ₂ S ₆	339	- 240	TiNO ₃	352	67	C ₃ N ₃ H ₃	199	190
Sn ₂ P ₂ Se ₆	192	- 242		417,6	79,1	C ₄ H ₄ O	150	9,2
	222	- 156	TiN ₃	563	105,9	CH ₂ (CN) ₂	141	- 440
SrF ₂	1553	- 30	Tl ₂ CO ₃	485,5	116		295	160
Sr ₂ Ta ₂ O ₇	166	500		533,5	- 18,3	(CH ₃) ₄ NCdCl ₃	171	64
TaSe ₂	473	- 470	Tl ₂ SO ₄	772	94	D ₂ C ₄ O ₄	527,5	- 102,5 ± 2
Tb ₂ (MoO ₄) ₂	428	260	VO ₂	339	0,82	H ₂ C ₄ O ₄	373	- 105,6 ± 2

III. Термохімія високотемпературного поліморфізму

Для високотемпературних поліморфних модифікацій замість (1) маємо рівняння

$$S_T = S_{T_1}^0 + \int_{T_1}^T \frac{C_p}{T} dT, \\ \Delta H_T = \Delta H_{T_1}^0 + \int_{T_1}^T C_p dT. \quad (29)$$

Аби проінтегрувати вирази (29), спиратимемося на модельні уявлення [235]. По-перше, вважатимемо, що в структурі всякої поліморфної речовини виділяються "не схильний" до поліморфізму кістяк і підґратка ключових структурних елементів (КСЕ), з перебудовою якої пов'язана перебудова структури в цілому. По-друге, ототожнимо теплові коливання структурних одиниць кістяку кристала із N атомів з коливаннями mN гармонійних осциляторів, власні частоти \mathbf{f} яких утворюють безперервний спектр, що задовольняє співвідношенню

$$0 < \mathbf{f} \leq \bar{\mathbf{f}}. \quad (30)$$

Підґратка КСЕ *a priori* має певну відособленість від остову. Керуючись цим, вважаємо, що підґратка КСЕ кристала, що складається з N атомів, енергетично еквівалентна сукупності hN гармонійних осциляторів з частотою \mathbf{f}_I , причому величини η і \mathbf{f}_I для різних структурних модифікацій різні:

$$h|_{T < T_1} = h', \quad h|_{T > T_1} = h''; \quad (31)$$

$$\mathbf{f}_I|_{T < T_1} = \mathbf{f}'_I, \quad \mathbf{f}_I|_{T > T_1} = \mathbf{f}''_I. \quad (32)$$

Додатково передбачаємо, що значення h' і h'' суть константи кристала (при ізоструктурних перетвореннях $h' = h''$), а характеристичні частоти лінійно залежать від тиску:

$$\bar{\mathbf{f}} = \bar{\mathbf{f}}_0 + \bar{x}p; \quad \mathbf{f}'_I = \mathbf{f}'_0 + x'p; \\ \mathbf{f}''_I = \mathbf{f}''_0 + x''p. \quad (33)$$

Ґрунтуючись на прийнятих уявленнях, запишемо

вирази для статистичної суми

$$Z = \exp \left[-3mN \left(\frac{s}{8T} + \frac{T^3}{s^3} \cdot F(\bar{g}) \right) \right] \quad (34)$$

сукупності mN гармонійних осциляторів з безперервним спектром частот (30) і для статистичної суми

$$Z_I = \left[\frac{e^{-\frac{b}{T}}}{1 - e^{-\frac{2b}{T}}} \right]^{hN} \quad (35)$$

сукупності hN гармонійних осциляторів, що здійснюють коливання з частотою \mathbf{f}_I . Тут позначено:

$$F(\bar{g}) = \int_0^{\bar{g}} g^2 \ln(1 - e^{-g}) dg; \quad s = \frac{2ph\bar{\mathbf{f}}}{k_B}; \quad \bar{g} = \frac{s}{T};$$

$$g = \frac{2ph\mathbf{f}}{k_B T}; \quad b = \frac{ph\mathbf{f}_I}{k_B};$$

h – постійна Планка; k_B – постійна Больцмана. Скориставшись тим, що при високих температурах ($T \gg s$)

$$F(\bar{g}) \approx \frac{1}{3} \left(\frac{s}{T} \right)^3 \left[\ln \left(\frac{s}{T} \right) - \frac{1}{3} \right],$$

по відомій формулі

$$S = k_B \left(\ln Z + T \frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right)$$

з (30) і (31) виразимо ентропію $[S]$ остову і ентропію S_I підґратки КСЕ:

$$[S] \approx mNk_B \left[\frac{4}{3} + \ln \left(\frac{T}{s} \right) \right]; \quad (36)$$

$$S_I = hNk_B \left[\frac{b}{T} (-1 + \coth(b/T)) - \ln \left(1 - e^{-\frac{2b}{T}} \right) \right] \quad (37)$$

Звідси знаходимо: в області високотемпературного поліморфного перетворення

$$S_T \approx S_{T_1}^0 + Nk_B \left(m \ln T + h \left[\frac{b_0 + b_{x'p}}{T} \left(\coth \frac{b_0 + b_{x'p}}{T} \right) - \ln \left(\sinh \frac{b_0 + b_{x'p}}{T} \right) \right] \right), \quad (38)$$

Таблиця 5

Стандартні термохімічні характеристики простих речовин, що мають високотемпературний поліморфізм

Елемент	$T_{\lambda}^{\circ}, \text{K}$	$S_{T_{\lambda}}^{\circ}, \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{K}}$	$\Delta H_{T_{\lambda}}^{\circ}, \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$	$\Delta G_{T_{\lambda}}^{\circ}, \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$
Be	1523	221.13	262.2	- 74.58
Ca	721	66.6	12.18	- 35.84
Ce	1000	116.67	25.58	- 91.09
Co	696	54.1	11.63	- 26.02
Dy	1657	132.1	47.54	- 171.3
Fe	1042	30.69	2.87	- 29.1
	1185	31.81	4.17	- 33.52
Gd	1535	121.44	43.81	- 142.6
Hf	2013	104.65	62.1	- 148.56
Ho	1701	133.68	53.37	- 174.02
La	583	76.0	8.19	- 36.13
	1141	99.72	29.06	- 84.73
Mn	980	71.4	24.22	- 45.76
	1360	85.52	40.93	- 75.38
	1519	90.165	47.65	- 89.31
Pu	395	65.85	4.15	- 21.86
	480	68.75	5.475	- 27.53
	588	71.35	6.90	- 35.05
	730	73.355	8.225	- 45.32
Sc	1609	87.1	45.26	- 94.88
Sr	828	83.7	16.57	- 52.74
Tb	1560	131.2	49.93	- 154.74
Th	1638	106.16	46.93	- 126.96
Ti	1155	38.3	29.52	- 14.72
Tl	508	79.35	9.85	- 30.46
U	941	92.67	26.06	- 61.14
Y	1755	100.85	51.19	- 125.8
Zr	1136	81.86	29.45	- 63.54

$$a \approx \frac{N}{V_{298}^{\circ}} \left[\frac{m\bar{x}k_B}{s} + \frac{phxb}{T^2 \sinh^2(b/T)} \right], \quad (39)$$

$$C_p \approx k_B N \left[m + \frac{hb^2}{T^2 \sinh^2(b/T)} \right], \quad (40)$$

де $b_0 = \frac{phf_0}{k_B}$, $b_x = \frac{phx}{k_B}$; $x|_{T < T_I} = x'$,
 $x|_{T > T_I} = x''$; $f_0|_{T < T_I} = f_0'$, $f_0|_{T > T_I} = f_0''$.

Інтегруючи рівняння для ΔH_T після підстановки в нього рівності (40), отримуємо:

$$\Delta H_T \approx \Delta H_{T_I}^{\circ} + Nk_B \left(mT + h(b_0 + b_x p) \coth \frac{b_0 + b_x p}{T} \right), \quad (41)$$

Доданки $S_{T_I}^{\circ}$ і $\Delta H_{T_I}^{\circ}$ в формулах (34) і (37) можна вважати відомими, адже їх легко визначити стандартними методами [1]. Для простих речовин значення $S_{T_I}^{\circ}$ і $\Delta H_{T_I}^{\circ}$, отримані нами шляхом обробки експериментальних даних [7 - 10, 236 - 245], приведені в таблиці 5.

Висновки

Барична зміна реакційної здатності

порівнюється з термічною, причому залежно від умов експерименту підвищення тиску доповнює термічну активацію реакції або протидіє їй [див. (18), (19)].

При термохімічному аналізі реакційної здатності кристалічних речовин в нестандартних умовах слід розрізняти два випадки: 1) структура реагенту має високу кристалографічну симетрію (кубічну, одноосну або ромбічну); 2) структура реагенту має низьку кристалографічну симетрію (моноклінну або триклінну).

У першому випадку термохімічні характеристики кристалічного реагенту розраховуються по формулах (11) – (17) з допомогою таблиць 1 і 2. У другому випадку реакційну здатність кристала можна оцінити, скориставшись формулами (26) – (28) і таблицями

3, 4. При цьому, з оглядом на недостатню волюмометричну вивченість кристалічного поліморфізму, із таблиці 3 також можуть бути запозичені розраховані нами величини стрибка молярного об'єму, що спостерігається в точці поліморфного перетворення.

Якщо в реакції бере участь монокристалічна речовина з високосиметричною структурою, то вплив зовнішньої (механічної) дії на її реакційну здатність залежить від напрямку стискування монокристала [див. обговорення нерівності (20)].

Вплив поліморфізму на термохімічні характеристики кристалічних фаз та на протікання реакцій з їх участю можна врахувати, скориставшись формулами (38) – (41) і довідковими даними, приведеними в таблицях 3, 5.

- [1] V.A. Kireev. *Metody prakticheskikh raschjotov v termodinamike himicheskikh reakcij* (Himija, Moskva, 1975).
- [2] Ju.D. Tret'jakov. *Tvjordofaznye reakcii* (Himija, Moskva, 1978).
- [3] F.A. Kröger. *The Chemistry of Imperfect Crystals*. 2nd edition. (North-Holland Publishing Company, Amsterdam, 1974).
- [4] V.V. Boldyrev. *Uspehi himii* 75(3), 203.
- [5] D.M. Freik, V.V. Prokopiv, I.B. Gorichok, U.M. Pisklinec'. *Fizika i himija tverdogo tila* 9(2), 583 (2008).
- [6] S.S. Lisnjak. *Neorganicheskie materialy* 28(9), 1913 (1992).
- [7] Y.S. Touloukian, E.H. Buyco. *Thermophysical properties of matter. TPRC Data Series, Vol. 4. Specific heat: metallic elements and alloys* (New York, IFI/Plenum, 1970).
- [8] Y.S. Touloukian, E.H. Buyco. *Thermophysical properties of matter. TPRC Data Series, Vol. 5. (Specific heat: nonmetallic solids, New York, IFI/Plenum, 1970).*
- [9] O. Knacke, O. Kubaschewski, K. Hesselmann. *Thermochemical Properties of Inorganic Substances*. 2nd edition. Volumes 1 & 2 (Springer, 1991).
- [10] M. Binnewies, E. Milke. *Thermochemical data of elements and compounds*. 2nd edition (Wiley-VCH, 2002).
- [11] *Thermal expansion of solids*. Ed. by C.Ho (ASM International, 1998).
- [12] L. Lloyd. *Journal of Nuclear Materials* 3(1), 67 (1961).
- [13] S.I. Novikova. *Teplovoe rasshirenie tvjordyh tel*. (Nauka, Moskva, 1974).
- [14] *Teplofizicheskie svojstva shhelochnyh metallov*. Pod red. V.A. Kirillina (Izdatel'stvo standartov, Moskva, 1970).
- [15] *Blagorodnye metally. Spravochnik* pod red. B.M. Savickogo (Metallurgija, Moskva, 1984).
- [16] Y. Touloukian, R. Kirby, E. Taylor, P. Desai. *Thermophysical properties of matter. TPRC Data Series, Vol. 12. Thermal expansion: metallic elements and alloys* (IFI/Plenum, New York, 1975).
- [17] Y. Touloukian, R. Kirby, E. Taylor, T. Lee. *Thermophysical properties of matter. TPRC Data Series, Vol. 13. Thermal expansion: nonmetallic solids* (IFI/Plenum, New York, 1977).
- [18] *Handbook on the physics and chemistry of the rare earths. Vol. 1. Metals*. Ed. by K. Gschneider, R. Eiring (North-Holland Publishing Company, Amsterdam, 1978).
- [19] V.A. Ananichev, A.E. Voronova, L.N. Blinov. *Zhurn. prikladnoj himii* 75(10), 1743 (2002).
- [20] S.V. Stankus, A.S. Basin, M.A. Revenko. *Teplofizika vysokih temperatur* 19(2), 293 (1981).
- [21] A.S. Basin, S.V. Stankus. *Teplofizicheskie svojstva veshhestv i materialov* (Nauka, Novosibirsk, 1979).
- [22] R.T. Wimbles. *Journal of Applied Physics* 47(11), 143 (1976).
- [23] Y. Waseda, K. Hirata, M. Ohtani. *High Temperatures – High Pressures* 7(2), 221 (1975).
- [24] N.N. Sirota, T.E. Zhabko. *Physica Status Solidi (a)* 63(2), K211 (1981).
- [25] *Teplofizicheskie svojstva titana i ego splavov. Spravochnik*. Pod red. A.E. Shejndlina (Metallurgija, Moskva, 1985).
- [26] S.A. Frizen, A.D. Ivliev, L.K. Kashapova, N.I. Moreva. *Fizika metallov i metallovedenie* 60(2), 398 (1985).
- [27] Ju.N. Smirnov, I.A. Prohorov. *Zhurn. jeksperim. i teor. fiziki* 67(3), 1017 (1974).
- [28] Ja.O. Shablovskij. *Zhurn. fiz. himii* 84(12), 2211 (2010).
- [29] K.C. Mills. *Thermodynamic data for inorganic sulphides, selenides and tellurides* (Butterworths, London, 1974).
- [30] E.Ju. Tonkov. *Fazovye diagrammy soedinenij pri vysokom davlenii* (Nauka, Moskva, 1983).
- [31] E.Ju. Tonkov. *Fazovye prevrashhenija soedinenij pri vysokom davlenii. V 2 t. T. 1* (Metallurgija, Moskva, 1988).
- [32] E.Ju. Tonkov. *Fazovye prevrashhenija soedinenij pri vysokom davlenii. V 2 t. T. 2* (Metallurgija, Moskva, 1988).

- [33] E.Yu. Tonkov, E.G. Ponyatovsky. Phase transformations of elements under high pressure. (Advances in Metallic Alloys, Vol. 4). (Boca Raton, FL: CRC Press, 2005).
- [34] A. Jayaraman, W. Klement, G. Kennedy. *Physical Review* 132(4), 1620 (1963).
- [35] A. Jayaraman. *Physical Review* 139(3A), A690 (1965).
- [36] D. Stephens. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 27(8), 1201 (1966).
- [37] W. Klement, A. Jayaraman, G. Kennedy. *Physical Review* 129(5), 1971 (1963).
- [38] K. Kamigaki, J. Mizuki, S. Abe. *Solid State Ionics* 3-4(1), 57 (1981).
- [39] J. Clark, E. Rapoport. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 31(2), 247 (1970).
- [40] G. Samara. *Ferroelectrics* 2(1), 277 (1971).
- [41] G. Samara. *Physical Review* 151(2), 378 (1966).
- [42] S. Hayward., S.Redfern, H.Stone. *Zeitschrift für Kristallographie* 220(8), 735 (2005).
- [43] A. Darnell, W. McCollum. *The Journal of Physical Chemistry* 72(4), 1327 (1968).
- [44] P. Bridgman. *Physical Review* 3(3), 153 (1914).
- [45] M. Sprik, T. Hijmans, N. Trappeniers. *Physica B+C* 112(3), 285 (1982).
- [46] C. Pistorius. *Zeitschrift für Kristallographie* 116(3-6), 220 (1961).
- [47] E. Rapoport, J. Clark, P. Richter. *Journal of Solid State Chemistry* 24(3-4), 423 (1978).
- [48] K. Gesi, K. Ozawa, S. Hirotsu. *Journal of the Physical Society of Japan* 38(2), 463 (1975).
- [49] E. Rapoport, C. Pistorius. *Physical Review* 172(3), 838 (1968).
- [50] M. Franzblau, R. Gordon. *Journal of Applied Physics* 38(1), 103 (1967).
- [51] C. Pistorius. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 31(2), 385 (1970).
- [52] J. Skalyo, B. Frazer, G. Shirane, W. Daniels. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 30(8), 2045 (1969).
- [53] M. Maczkowiak, J. Stankowski, B. Žekš, R. Blinc. *Physical Review B* 19(3), 1651 (1979).
- [54] E. Rapoport. *The Journal of Chemical, Physics* 53(1), 311 (1970).
- [55] A. Heyns, C. Pistorius. *Spectrochimica Acta. Part A* 30(1), 99 (1974).
- [56] R. Bradley, J. Grace, D. Munro. *Zeitschrift für Kristallographie* 120(4-5), 349 (1964).
- [57] T. Hikita, M. Kitabatake, T. Ikeda. *Journal of the Physical Society of Japan* 46(2). 695 (1979).
- [58] C. Pistorius. *Journal of the Less Common Metals* 31(1), 119 (1973).
- [59] M. Akaishi, S. Saito. *Japanese Journal of Applied Physics* 12(11), 1828 (1973).
- [60] C. Pistorius. *Journal of Chemical Physics* 50(3), 1436 (1969).
- [61] K. Gesi, K. Ozawa. *Journal of the Physical Society of Japan* 43(2), 563 (1977).
- [62] K. Gesi, K. Ozawa. *Journal of the Physical Society of Japan* 36(5), 1496 (1974).
- [63] K. Gesi, K. Ozawa. *Journal of the Physical Society of Japan* 35(1), 199 (1973).
- [64] G. Samara. *Physical Review* 173(2), 605 (1968).
- [65] E. Rapoport. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 27(8), 1349 (1966).
- [66] C. Pistorius. *Journal of Chemical Physics* 44(12), 4532 (1966).
- [67] G. Samara. *Physical Review B* 1(9), 3777 (1970).
- [68] W. Spillman, R. Leung, N. Ferroelectrics 17(1), 383 (1977).
- [69] B. Cleaver, J. Williams. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 29(6), 877 (1968).
- [70] C. Pistorius. *Journal of Chemical Physics* 51(6), 2604 (1969).
- [71] C. Pistorius. *Journal of Chemical Physics* 51(6), 2604 (1969).
- [72] S. Ghedia. High pressure-high temperature investigations of solid oxides and fluorides. Dissertation eines Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.) (Fakultät Chemie der Universität Stuttgart, Stuttgart, 2010).
- [73] E. Rapoport, C. Pistorius. *Journal of Geophysical Research* 72(24), 6353 (1967).
- [74] H. Arashi, M. Ishigame. *Physica status solidi (a)* 71(2), 313 (1982).
- [75] L. Liu. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 41(4), 331 (1980).
- [76] C. Pistorius. *Progress in Solid State Chemistry* 11(1), 1 (1976).
- [77] J. Akella, S. Vaidya, G. Kennedy. *Journal of Applied Physics* 40(7), 2800 (1969).
- [78] E. Rapoport, C. Pistorius. *Journal of Chemical Physics* 44(4), 1514 (1966).
- [79] C. Pistorius, J. Boeyens. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* 372(2), 263 (1970).
- [80] W. Klement. *Physica status solidi (a)* 39(1), K45 (1977).
- [81] C. Pistorius. *Journal of Chemical Physics* 46(6), 2167 (1967).
- [82] L. Cohen, W. Klement. *Philosophical Magazine A* 39(4), 399 (1979).
- [83] L. Cohen, W. Klement. *American Mineralogist* 58(7-8), 796 (1973).
- [84] S. Homam. *Iranian Journal of Science & Technology, Transaction A* 29(A1), 163 (2005).
- [85] V.A. Kirkinskij, A.P. Rjaposov, V.G. Jakushev. *Izvestija Akademii nauk SSSR. Neorganicheskie materialy* 3(10), 1931 (1967).
- [86] G. Samara, P. Richards. *Physical Review B* 14(11), 5073 (1976).

- [87] W. Evans, M. Lipp, H.Cynn et al. *Physical Review B* 72(9), 094113 (2005).
- [88] P. Mirwald, G. Kennedy. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 39(8), 859 (1978).
- [89] S. Shim, T. Duffy, G. Shen. *Journal of Geophysical Research* 105(B11), 25955 (2000).
- [90] V. Srivastava. *Journal of Applied Physics* 40(3), 1017 (1969).
- [91] N. Yasuda, S. Fujimoto, K. Tanaka, T. Hachiga. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 17(10), 2069 (1984).
- [92] A. Schiwiek, F. Porsch, W. Holzapfel. *High Pressure Research* 22(2), 407 (2002).
- [93] W. Bindloss. *Journal of Applied Physics* 42(4), 1474 (1971).
- [94] D. Joshi, C. Karunakaran, S. Vaidya, M. Karkhanavala. *Materials Research Bulletin* 12(11), 1111 (1977).
- [95] H. Nagasaki, I. Wakabayashi, S. Minomura. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 30(10), 2405 (1969).
- [96] J. Léger, J. Bastide. *Physica status solidi (a)* 29(1), 107 (1975).
- [97] N.P. Grazhdankina. *Fizika i tehnika vysokih davlenij* (1), 43 (1980).
- [98] K. Ozawa, T. Yoshimi, M. Irie, S. Yanagisawa. *Physica status solidi (a)* 11(2), 581 (1972).
- [99] P. Richter, C. Pistorius. *Journal of Solid State Chemistry* 3(2), 197 (1971).
- [100] P. Richter, C. Pistorius. *Journal of Chemical Physics* 54(12), 5436 (1971).
- [101] S. Clark. *Journal of Chemical Physics* 31(6), 1526 (1959).
- [102] A. Kingon, J. Clark, K. Gesi. *Journal of Solid State Chemistry* 38(3), 307 (1981).
- [103] A. White, C. Pistorius. *Journal of Chemical Physics* 5(9), 431 (1972).
- [104] S. Hart, P. Richter, J. Clark, E. Rapoport. *Journal of Solid State Chemistry* 3(3), 302 (1981).
- [105] E. Rapoport. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 27(8), 1349 (1966).
- [106] P. Berastegui, S. Hull, S. Eriksson. *Condensed Matter* 13(22), 5077 (2001).
- [107] V. Brandwijk, D. Jongejan. *Materials Research Bulletin* 7(7), 635 (1972).
- [108] M. Midorikawa, Y. Ishibashi, Y. Takagi. *Journal of the Physical Society of Japan* 41(6), 2001 (1976).
- [109] O. Ohtaka, H. Takebe, H. Arima, A. Yoshiasa, Y. Katayama. *SPring-8 User Experiment Report (Japan synchrotron radiation research institute, Users office)* 9(2002A), 89 (2002).
- [110] T. Kanomata, H. Ido, T. Kaneko. *Journal of the Physical Society of Japan* 29(2), 332 (1970).
- [111] Ohtaka O., Kubo K., Arima H. et al. *Proceedings of Joint 20th AIRAPT and 43th EHPRG International Conference on High Pressure Science and Technology. Forschungszentrum Karlsruhe, Karlsruhe (Germany), June 27th – July 1st, Ed. by E. Dinjus & N. Dahmen. 10, 42 (2005).*
- [112] T. Ahrens, K. Holland, G. Chen. *Geophysical Research Letters* 29(7), 1150 (2002).
- [113] A.G. Gavriljuk., I.A. Trojan, I.S. Ljubutin, S.G. Ovchinnikov, V.A. Sarkisjan. *Zhurnal jeksperimental'noj i teoreticheskoj fiziki* 127(4), 780 (2005).
- [114] D. Stephens. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 26(6), 943 (1965).
- [115] C. Pistorius. *Journal of the Less Common Metals* 31(1), 119 (1973).
- [116] R. Shannon, A. Sleight. *Inorganic Chemistry* 7(8), 1649 (1968).
- [117] A.M. Shirokov, V.P. Mylov, A.I. Baranov T.M. Prohorceva. *Fizika tverdogo tela* 13(10), 3108 (1971).
- [118] L.G. Hvostancev, V.A. Sidorov, L.E. Shelimova i dr. *Stabil'nye i metastabil'nye fazovye ravnovesija v metallicheskih sistemah. Pod red. M.E. Drica (Nauka, Moskva, 1985).*
- [119] W. Klement, L. Cohen. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases* 80(7), 1831 (1984).
- [120] V.I. Sorokin, S.S. Boksha, T. V. Ushakovskaja. *Geohimija* 1, 132 (1984).
- [121] J. Tedenac, G. Brun, B. Liautard, R. Marin-Ayral, A. Haidoux. *Powder Metallurgy and Metal Ceramics* 36(1-2), 3 (1997).
- [122] E. Rehaber, H. Fischer, W. Dultz. *Physical Review B* 25(9), 5889 (1982).
- [123] S. Fujimoto, N. Yasuda, S. Kameyama. *Journal of Physics D: Applied Physics* 13(5), L95 (1980).
- [124] A. Heyns, C. Pistorius. *Spectrochimica Acta. Part A* 31(9-10), 1293 (1975).
- [125] M. Midorikawa, Y. Ishibashi, Y. Takagi. *Journal of the Physical Society of Japan* 46(4), 1240 (1979).
- [126] P. Bridgman. *Proceedings of the American Academy of Arts and Sciences* 51(2), 55 (1915).
- [127] A.M. Shirokov, A.I. Baranov, L.A. Shuvalov. *Izvestija Akademii nauk SSSR. Serija fizicheskaja* 35(9), 19037 (1971).
- [128] P. Bridgman. *Proceedings of the American Academy of Arts and Sciences* 52(3), 91 (1916).
- [129] K. Gesi, K. Ozawa, Y. Makita. *Japanese Journal of Applied Physics* 1(12), 196 (1973).
- [130] B. Okai, J. Yoshimoto. *Journal of the Physical Society of Japan* 39(1), 162 (1975).
- [131] E. Rapoport. *Journal of Chemical Physics* 45(8), 2721 (1966).
- [132] E. Rapoport, G. Kennedy. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 26(12), 1995 (1965).
- [133] C. Pistorius, J. Van Rensburg. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* 383(2), 204 (1971).
- [134] C. Pistorius, J. Clark, E. Rapoport. *Journal of Chemical Physics* 48(11), 5123 (1968).
- [135] A. Heyns, C. Pistorius. *Spectrochimica Acta. Part A* 32(3), 535 (1976).
- [136] W. Klement, L. Cohen. *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie* 79(4), 327 (1975).

- [137] C. Pistorius, E. Rapoport. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 30(1), 195 (1969).
- [138] P. Wong. *Physical Review B* 23(1), 375 (1981).
- [139] S. Kashida, H. Kaga. *Journal of the Physical Society of Japan* 44(3), 930 (1978).
- [140] W. Press, C. Majkrzak, J. Axe, J. Hardy, N. Massa, F. Ullman. *Physical Review B* 22(1), 332 (1980).
- [141] C. Dimitropoulos, J. Pelzl. *Solid State Communications* 44(6), 849 (1982).
- [142] T. Hikita, M. Kitabatake, T. Ikeda. *Journal of the Physical Society of Japan* 49(4), 1421 (1980).
- [143] P. Richter, J. Clark. *Zeitschrift für Naturforschung*. 32b(4), 413 (1977).
- [144] P. Richter, C. Pistorius. *High Temperatures-High Pressures* 8(1), 53 (1976).
- [145] G. Errandonea, H. Savary. *Physical Review B* 24(3), 1292 (1981).
- [146] Y. Filinchuk. *High-pressure crystallography. From fundamental phenomena to technological applications*. Ed. by E. Boldireva & P. Dera (Springer, the Netherlands, 2010).
- [147] K.S. Aleksandrov, L.I. Zherebcova, I.M. Iskornev, A.I. Kruglik, O.V. Rozanov, I.N. Fljorov. *Fizika tverdogo tela* 22(12), 3673 (1980).
- [148] H. Shimizu, A. Oguri, N. Yasuda, S. Fujimoto. *Journal of the Physical Society of Japan* 45(2), 565 (1978).
- [149] C. Pistorius. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 28(9), 1811 (1967).
- [150] M. Wada, H. Orihara, M. Midorikawa, A. Sawada, Y. Ishibashi. Pressure effect on the ferroelectric phase transition in Li₂Ge₇O₁₅ // *Journal of the Physical Society of Japan*, 50(9), pp. 2785-2786 (1981).
- [151] J. Hauck, M. Rosenhauer. *Zeitschrift für Naturforschung* 31b(8), 1053 (1976).
- [152] F. Boyd, J. England, B. Davis. *Journal of Geophysical Research* 69(10), 2101 (1964).
- [153] G. Nover, G. Will, R Waitz. *Physics and Chemistry of Minerals* 19(3), 133 (1992).
- [154] B. Hensen. *Physics of The Earth and Planetary Interiors* 14(2), P3 (1977).
- [155] E. Rapoport, G. Kennedy. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 27(1), 93 (1966).
- [156] L.F. Vereshhagin, S.S. Kabalkina. *Rentgenostrukturnye issledovanija pri vysokom davlenii* (Nauka, Moskva, 1979).
- [157] R. Stevenson. *Journal of Chemical Physics* 34(5), 1757 (1961).
- [158] T Fukami., H. Ninomiya, R Chen. *Solid State Ionics* 98(1-2), 105 (1997).
- [159] K. Gesi, K. Ozawa, T. Osaka, Y. Makita. *Journal of the Physical Society of Japan* 44(2), 689 (1978).
- [160] P. Richter, C. Pistorius. *Journal of Solid State Chemistry* 3(3), 434 (1971).
- [161] V.S. Krasikov, L.I. Zherebcova, M.P. Zajceva. *Fizika tvjordogo tela* 23(1), 289 (1981).
- [162] H. Shimizu, H. Yamada, N. Yasuda, S. Fujimoto. *Physica status solidi (a)* 51(2), K121 (1979).
- [163] P. Bridgman. *Proceedings of the American Academy of Arts and Sciences* 51(12), 581 (1916).
- [164] Zherebcova L.I., Kukovinec T.I. *Kristallografija* 27(4), 803 (1982).
- [165] K. Gesi. *Japanese Journal of Applied Physics* 19(6), 1051 (1980).
- [166] K. Gesi, K. Ozawa. *Journal of the Physical Society of Japan* 43(2), 570 (1977).
- [167] K. Gesi. *Journal of the Physical Society of Japan* 43(6), 1941 (1977).
- [168] K. Gesi. *Journal of the Physical Society of Japan* 42(5), 1785 (1977).
- [169] M. Stock, W. Dultz. *Physica status solidi (a)* 53(1), 237 (1979).
- [170] W. Dultz, H. Krause, L. Winchester. *Journal of Chemical Physics* 67(6), 2560 (1977).
- [171] P. Bridgman. *Proceedings of the American Academy of Arts and Sciences* 72(2), 45 (1937).
- [172] A. Shirokov, L. Shuvalov, N. Ivanov. *Physics Letters A* 29(9), 559 (1969).
- [173] D. Adams, S. Sharma. *Chemical Physics Letters* 36(3), 407 (1975).
- [174] S. Pistorius. *Zeitschrift für Physikalische Chemie. Neue Folge* 65(1-4), 51 (1969).
- [175] A. Heyns, C. Pistorius, W. Richter, J. Clark. *Spectrochimica Acta. Part A* 34(3), 279 (1978).
- [176] C. Pistorius. *Journal of Chemical Physics* 43(8), 2895 (1965).
- [177] C. Pistorius. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 28(3), 449 (1967).
- [178] C. Pistorius. *Journal of Solid State Chemistry* 13(3), 208 (1975).
- [179] K. Asaumi, S. Kojima, T. Nakamura. *Journal of the Physical Society of Japan* 48(4), 1298 (1980).
- [180] J. Leger, C. Susse, R. Epain, B. Vodar. *Solid State Communications* 4(5), 197 (1966).
- [181] A. Sawaoka, C. Tomizuka. *Journal of the Physical Society of Japan* 36(3), 912 (1974).
- [182] T. Kaneko, H. Yoshida, S. Abe, K. Kamigaki. *Journal of Applied Physics* 52(3), 20460 (1981).
- [183] N. Yasuda, M. Okamoto, H. Shimizu, S. Fujimoto, K. Yoshino, Y. Inuishi. *Japanese Journal of Applied Physics* 17(2), 437 (1978).
- [184] W. White, F. Dacheille, R. Roy. *Journal of the American Ceramic Society* 44(4), 170 (1961).
- [185] M. Midorikawa, H. Kashida, Y. Ishibashi. *Journal of the Physical Society of Japan* 50(5), 15929 (1981).
- [186] J. Kirk, L. Cross, J. Dougherty. *Ferroelectrics* 11(1), 439 (1976).
- [187] D. Stephens. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 24(10), 1197 (1963).
- [188] R. Liptai, R. Friddle. *Journal of the Less Common Metals* 10(4), 292 (1966).

- [189] B. Baer, H. Cynn, V. Iota, C. Yoo, G. Shen. *Physical Review B* 67(13), 134115 (2003).
- [190] J. Bradley, P. Greene. *Transactions of the Faraday Society* 63, 2516 (1967).
- [191] K. Müller, W. Berlinger, J. Buzaré, J. Fayet. *Physical Review B* 21(5), 1763 (1980).
- [192] K. Gesi, K. Ozawa. *Journal of the Physical Society of Japan* 38(2), 459 (1975).
- [193] K. Elisbihani, H. Gibhardt, G Eckold. *Physical Chemistry Chemical Physics* 11(17), 3168 (2009).
- [194] O. Degtyareva, E. Gregoryanz, H. Mao, R Hemley. *High Pressure Research* 25(1), 17 (2005).
- [195] O. Degtyareva, E. Hernández, J. Serrano, M. Somayazulu, H. Mao, E. Gregoryanz, R Hemley. *Journal of Chemical Physics* 126(8), 084503 (2007).
- [196] I. Aleksandrova. *Ferroelectrics* 24(1), 135 (1980).
- [197] A. Wu, E. Whalley. *Journal of Chemical Physics* 71(7), 2793 (1979).
- [198] A.N. Zisman, V.N. Kachinskij, V.A. Ljahovickaja, S.M. Stishov. *Zhurnal jeksperimental'noj i teoreticheskoj fiziki* 77(2(8)), 640 (1979).
- [199] N.P. Kachalov, A. Orljukas, I.N. Polandov, I. Grigas. *Fizika tvjordogo tela* 17(6), 1790 (1975).
- [200] G. Shen, L. Dubrovinsky, M. Rivers, S. Sutton. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 65(8-9), 1537 (2004).
- [201] G. Shen, L.S. Dubrovinsky, M. Rivers, S. Sutton. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 65(12), 1537 (2004).
- [202] M. Midorikawa, Y. Ishibashi, Y. Takagi. *Journal of the Physical Society of Japan* 37(6), 1583 (1974).
- [203] I.N. Nikolaev, V.P. Mar'in, V.N. Panjushkin, L.S. Pavljukov. *Fizika tvjordogo tela* 14(8), 2337 (1972).
- [204] Yu. Tyagur. *Ferroelectrics* 211(1), 299 (1998).
- [205] P. Mirwald, G. Kennedy. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 41(10), 1157 (1980).
- [206] A. Hushur, G. Shabbir, J. Ko, S. Kojima. *Journal of Physics D: Applied Physics* 37(7), 1127 (2004).
- [207] V.V. Kazakov, R.M. Rahmankulov, Ju.P. Udalov, A.V. Ruzhnikov, Je.V. Bursian. *Fizika tvjordogo tela* 23(11), 3449 (1981).
- [208] F.Di Salvo, R. Maines, J. Waszczak, R. Schwall. *Solid State Communications* 14(6), 497 (1974).
- [209] A.M. Shirokov, V.P. Mylov, T.M. Polhovskaja. *Kristallografija* 22(3), 643 (1977).
- [210] A. Jayaraman, W. Klement, R. Newton, G. Kennedy. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 24(1), 7 (1963).
- [211] J. Clark, C. Pistorius. *Journal of Solid State Chemistry* 7(4), 353 (1973).
- [212] N. Yasuda, S. Fujimoto, T. Asano, H. Shimizu, K. Yoshino, Y. Inuishi. *Japanese Journal of Applied Physics* 18(8), 1607 (1979).
- [213] S. Ríos, M. Quilichini, K. Knorr, G. André. *Physica B: Condensed Matter* 266(4), 290 (1999).
- [214] C. Pistorius, J. Clark. *Physical Review* 173(3), 692 (1968).
- [215] G. Samara, L. Walters, D. Northrop. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 28(10), 1875 (1967).
- [216] I.M. Iskornev, I.N. Fljorov. *Fizika tvjordogo tela* 20(3), 850 (1978).
- [217] P.W. Bridgman. *Proceedings of the American Academy of Arts and Sciences* 51, 581 (1916).
- [218] C. Pistorius, J. Clark. *Zeitschrift für Physikalische Chemie. Neue Folge* 68(3-6), 157 (1969).
- [219] C. Berglund, A. Jayaraman. *Physical Review* 185(3), 1034 (1969).
- [220] Y. Fukai, K. Watanabe, A. Fukizawa. *Physics Letters A* 90(8), 429 (1982).
- [221] S. Populoh. Investigation of the Mott transition in V2O3 by means of ultrasound and thermopower experiments. Thèse de doctorat de l'université Paris SUD (Paris XI, 2009).
- [222] D. McWhan, T. Rice. *Physical Review Letters* 22(17), 887 (1969).
- [223] N.A. Bendeliani. *Doklady Akademii nauk SSSR* 223(5), 1112 (1975).
- [224] Je.Ja. Atabaeva, N.A. Bendeliani. *Izvestija Akademii nauk SSSR. Neorganicheskie materialy* 16(9), 1642 (1980).
- [225] A. Jayaraman. *Physical Review* 135(4A), A1056 (1964).
- [226] Y. Hao, L. Zhang, X. Chen, L. Cai, Q. Wu, D. Alfè. *Physical Review B* 78(13), 134101 (2008).
- [227] J. Eckert, C. Fincher, I. Heilmann. *Solid State Communications* 41(11), 839 (1982).
- [228] M. Krauzman, R. Pick, N. Le Calvé, B. Pasquier. *Journal de Physique* 44(7), 849 (1983).
- [229] I. Peral, G. Madariaga, A. Pérez-Etxebarria, T. Brezewski. *Acta Crystallographica. Section B* 56(2), 215 (2000).
- [230] P. Peercy, B. Morosin, G. Samara. *Physical Review B* 8(7), 3378 (1973).
- [231] G. Samara, D. Semmingsen. *Journal of Chemical Physics* 71(3), 1401 (1979).
- [232] K. Lee, J. Seo, Y. Hwang, H. Kim, C. Lee, K. Nishiyama. *Journal of the Korean Physical Society* 54(2), 853 (2009).
- [233] *Handbook of Chemistry & Physics*. 84th edition. Ed. by D. Lide (CRC Press, Boca Raton, FL 2003).
- [234] R.A. Lidin, L.L. Andreeva, V.A. Molochko. *Konstanty neorganicheskikh veshhestv (Drofa, Moskva, 2006)*.
- [235] Ja.O. Shablov'skij. *Fizika i himija tverdogo tila* 11(3), 631 (2010).

- [236] V.E. Zinov'ev. Teplofizicheskie svoystva metallov pri vysokih temperaturah (Metallurgija, Moskva, 1989).
- [237] Hultgren R., Desai P., Hawkins D., Gleiser M., Kelley K. Selected values of the thermodynamic properties of the elements. Ed. by Hultgren P. (American Society for Metals: Ohio, Metals park, 1973).
- [238] D. Wagman. Journal of physical and chemical reference data 11(2) (Supplement), (1982).
- [239] M.A. Filjand, E.M. Semenova. Svoystva redkih jelementov (Metallurgija, Moskva, 1964).
- [240] S.N. Ul'janov. Termodinamicheskie svoystva shhelochnozemel'nyh metallov pri vysokih temperaturah. Avtoref. dis. kand. tehn. nauk. (IVT AN SSSR, Moskva, 1984).
- [241] M. Bran, R. Kohlhaas. Physica status solidi (b) 12(1), 429 (1965).
- [242] P. Desai. Journal of Physical and Chemical Reference Data 15(3), 967 (1986).
- [243] P. Desai. Journal of Physical and Chemical Reference Data 16(1), 91 (1987).
- [244] A.A. Kurichenko, A.D. Ivliev, V.E. Zinoviev. Solid State Communications 56(12), 1065 (1985).
- [245] A.A. Kurichenko, A.D. Ivliev, V.E. Zinov'ev. Teplofizika vysokih temperatur 24(3), 493 (1986).