

промисловість України. – 2009. – № 5. – С. 37 – 41. **10. Овсієнко О.Л.** Дослідження формування фазової структури мідь-цинк-алюмінієвого каталізатора синтезу метанолу: дис. ... кандидата хим. наук. – М.: НІФХІ ім. Л.Я. Карпова, 1990. – 183 с. **11. Овсиенко О.Л.** Медь-цинк-алюминиевые катализаторы синтеза метанола / О.Л. Овсиенко, Л.М. Родин, Л.П. Сидоренко // Український хімічний журнал. – 1998. – № 7 – 8. – С. 97 – 102. **12.** Катализатор мідь-цинк-алюмінієвий (СНМ-У, СНК-2): ТУУ 6-04687873.047-2000. **13. Ruiqin Yang** A new method of low-temperature methanol synthesis on Cu/ZnO/Al₂O₃ catalysts from CO/CO₂/H₂ / [Ruiqin Yang, Xiaocai Yu, Yi Zhang and oth.] // Fuel. – 2008. – V. 87, I. 4 – 5. – P. 443 – 450. **14. Shin-ichiro Fujita, Shuhei Moribe, Yoshinori Kanamori.** Preparation of a coprecipitated Cu/ZnO catalyst for the methanol synthesis from CO₂ – effects of the calcinations and reductions on the catalytic performance / [Shin-ichiro Fujita, Shuhei Moribe, Yoshinori Kanamori and oth.] // Applied Catalysis A: General. – 2001. – V. 207, I. 1 – 2. – P. 121 – 128. **15. L.Z. Gao.** Mechanistic studies of CO and CO₂ hydrogenation to methanol over a 50Cu/45Zn/5Al catalyst by *in-situ* FT-IR, chemical trapping and isotopelabelling methods / L.Z. Gao, J.T. Li, C.T. Au. // Studies in Surface Science and Catalysis. – 2000. – V. 130, Part 4. – P. 3711 – 3716. **16. Xian-ji GUO** Preparation of CuO/ZnO/Al₂O₃ catalysts for methanol synthesis using parallel-slurry-mixing method / Xian-ji GUO, Li-min, Shu-min LIU and oth.] // Journal of Fuel Chemistry and Technology. – 2007. – V. 35, I. 3. – P. 329 – 333. **17. Fujitani T.** The chemical modification seen in the Cu/ZnO methanol synthesis catalysts / T. Fujitani, J. Nakamura. // Applied Catalysis A: General. – 2000. – V. 191, I. 1 – 2. – P. 111 – 129. **18. Shin-ichiro Fujita.** Methanol synthesis from CO₂ over Cu/ZnO catalysts prepared from various coprecipitated precursors / [Shin-ichiro Fujita, Yoshinori Kanamori, Agus Muhamad Satriyo, Nobutsune Takezawa] // Catalysis Today. – 1998. – V. 45, I. 1 – 4. – P. 241 – 244.

Поступила в редколлегию 20.11.09

УДК 666.762.11:666.762.8

Л.А. АНГОЛЕНКО, канд. техн. наук,
Г.Д. СЕМЧЕНКО, докт. техн. наук, **М.А. КУЩЕНКО**,
С.В. ТИЩЕНКО, **Е.Е. СТАРОЛАТ**, НТУ «ХПИ»
В.В. ПОВШУК, «Укрспецогнеупор», Запорожье,
В.Н. СИДОРОВ, канд. техн. наук, УИПА, г. Харьков

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПРОЦЕССОВ ОКИСЛЕНИЯ ГРАФИТА И АНТИОКСИДАНТНЫХ ДОБАВОК

У роботі представлено результати термодинамічних розрахунків реакцій горіння графіту та окиснення антиоксидантних добавок Al, Si, B, Mg, а також процесів фазових перетворень $M_{\text{тв}} \leftrightarrow M_{\text{рідк}} \rightleftharpoons M_{\text{хОу тв}} \leftrightarrow M_{\text{хОу рідк}}$. Розглянуто протікання реакцій окиснення графіту в широко-

му інтервалі температур (до 1450 °C) з метою прогнозування стійкості до окиснення графітвмісних матеріалів, термодинамічно обґрунтовано ефективність застосування антиоксидантних добавок Al, Si, B, Mg та спрогнозовано їх найбільш імовірні фізико-хімічні перетворення.

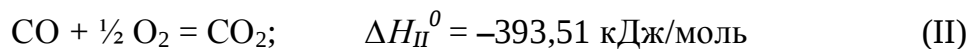
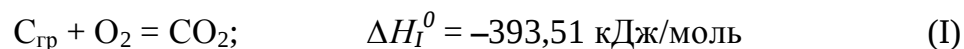
In work the results of thermodynamic calculations for reactions of graphite burning and oxidation of antioxidant additives Al, Si, B, Mg, and also processes of phase transformations $M_{\text{solid}} \leftrightarrow M_{\text{liquid}} \rightleftharpoons M_xO_y \text{ solid} \leftrightarrow M_xO_y \text{ liquid}$ have been given. The course of reactions of graphite oxidation in a wide interval of temperatures (up to 1450 °C) has been considered with the purpose to forecast resistance to oxidation of graphite-containing materials, thermodynamically the efficiency of application of antioxidant additives Al, Si, B, Mg has been proved and their most probable physico-chemical changes have been predicted.

Срок службы углеродсодержащих огнеупорных изделий определяется как термомеханическим износом, так и химическим при взаимодействии материала футеровки с реагентами плавки, который включает взаимодействие компонентов огнеупора (главным образом оксидов – Al_2O_3 , MgO , SiO_2 и др. – и различных антиоксидантных добавок – Al, Si, B, Mg) с твердым углеродом и с газообразными продуктами, образующимися при окислении графита, кокса или антрацита и органических веществ, получающихся при деструкции углеродсодержащих связей (смола, пек и др.), а также взаимодействие огнеупора с примесями золы [1].

Основными компонентами газовой фазы являются CO и CO_2 , направление реакций их образования зависит от температуры, суммарного давления газов в системе и отношения парциальных давлений CO и CO_2 , а также скорости удаления образующегося продукта CO_2 [2].

Представляет интерес рассмотреть термодинамическую вероятность протекания реакций окисления графита в широком интервале температур с целью прогнозирования стойкости к окислению графитсодержащих материалов, а также термодинамически обосновать эффективность применения различных антиоксидантных добавок – Al, Si, B, Mg – и спрогнозировать их наиболее вероятные физико-химические превращения с целью направленного синтеза фаз в процессе высокотемпературной эксплуатации.

Теплоту образования [3] оксида углерода (II) и (IV) рассчитывали, используя данные табл. 1, для реакций:





Вычитая из реакции (I) реакцию (II), получали теплоту реакции (III):

$$\Delta H_{\text{III}}^0 = \Delta H_{\text{I}}^0 - \Delta H_{\text{II}}^0 = -110,53 \text{ кДж/моль} \quad (\text{V})$$

Реакция (III) неосуществима в чистом виде, поэтому теплоту образования CO можно найти путем вычитания указанным способом. Аналогично находили теплоту реакции (IV):

$$\Delta H_{\text{IV}}^0 = \Delta H_{\text{I}}^0 - 2\Delta H_{\text{II}}^0 = 172,45 \text{ кДж/моль}. \quad (\text{VI})$$

Таблица 1

Термические константы веществ

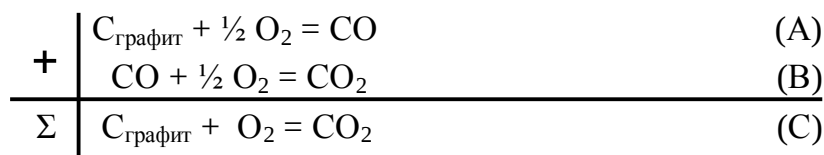
Вещество	$\Delta H_{298,15}^0$, кДж/ моль	$\Delta S_{298,15}^0$, Дж/ моль·град	C_p^0 298,15, кДж/моль·град
CO (г) [5]	-110,530	197,548	29,141
CO ₂ (г) [6]	-393,510	213,674	—
C (графит) [5]	0	5,74	8,536
O ₂ (г) [4]	0	205,035	—

Изучали равновесие реакции окисления графита [7]:



Реакция полного горения может быть представлена как сумма двух ступеней процесса горения:

- 1) сжигание графита до монооксида углерода;
- 2) дожигание монооксида углерода, т.е.



По закону Гесса, тепловой эффект результирующей реакции равен алгебраической сумме тепловых эффектов всех промежуточных реакций. Для нашего случая это означает, что

$$\begin{array}{l}
 \Delta H_C^0 = \Delta H_A^0 + \Delta H_B^0 \\
 \Delta H_A^0 = -110,53 \text{ кДж/моль}; \Delta H_B^0 = -282,98 \text{ кДж/моль}; \\
 \hline
 \Delta H_C^0 = -393,51 \text{ кДж/моль}
 \end{array}$$

Подобным образом вычисляем изобарный потенциал указанных реакций.

$$\begin{array}{r}
 \Delta G_C^0 = \Delta G_A^0 + \Delta G_B^0 \\
 \Delta G_A^0 = -110,53 - 0,0892905 \cdot T \\
 \Delta G_B^0 = -282,98 + 0,0863915 \cdot T \\
 \hline
 \Delta G_C^0 = -393,51 - 0,002899 \cdot T
 \end{array}$$

При 1073 К: $\Delta G_{C1073}^0 = -395,8292$ кДж/моль.

Изобарный потенциал каждой из рассмотренных реакций:

$$\begin{array}{c|l}
 + & -\Delta G_A^0 = RT \ln K_A \\
 & -\Delta G_B^0 = RT \ln K_B \\
 \hline
 & -\Delta G_C^0 = RT \ln K_C
 \end{array}$$

откуда следует, что

$$RT \ln K_C = RT \ln K_A + RT \ln K_B; \quad \ln K_C = \ln K_A + \ln K_B$$

и, следовательно,

$$K_C = K_A \cdot K_B.$$

Для трех рассмотренных реакций (А), (В) и (С)

$$K_A = \frac{P_{CO}}{P_{O_2}^{1/2}}; \quad K_B = \frac{P_{CO_2}}{P_{CO} \cdot P_{O_2}^{1/2}} \quad K_C = \frac{P_{CO_2}}{P_{O_2}}$$

$$K_C = K_A \cdot K_B = \frac{P_{CO} \cdot P_{CO_2}}{P_{O_2}^{1/2} \cdot P_{CO} P_{O_2}^{1/2}} = \frac{P_{CO_2}}{P_{O_2}}$$

При 1073 К: $\ln K_C = 395,8292 / 8,314 / 800 = 0,0595$, откуда $K_C = 1,0613$.

Также рассматривали окисление монооксида углерода стехиометрическим количеством кислорода при нескольких температурах и давлениях.

Количество присутствующих компонентов выражали в виде долей e превращенного СО: $CO + 0,5 O_2 \leftrightarrow CO_2$

$$y_{CO} = 2(1 - e)/(3 - e); y_{O_2} = (1 - e)/(3 - e); y_{CO_2} = 2e/(3 - e).$$

Энергию Гиббса записывали как функцию e :

$$\frac{G}{RT} = \frac{1}{RT} \sum n_i \mu_i = \sum n_i \left[\frac{\mu_{i0}}{RT} + \ln(y_i P) \right] = (1 - e) \left[\frac{\mu_{10}}{RT} + \ln \frac{2(1 - e)P}{3 - e} \right] + 0,5(1 - e) \ln \frac{(1 - e)P}{3 - e} + e \left[\frac{\mu_{30}}{RT} + \ln \frac{2eP}{3 - e} \right]$$

где μ_{i0} – энергии Гиббса образования, кДж/моль.

Были построены графики зависимости константы скорости реакции ($-\ln K = \Delta G/RT$) от относительной степени превращения монооксида углерода при различных температурах и давлении 1 атм, приведенные на рис. 1.

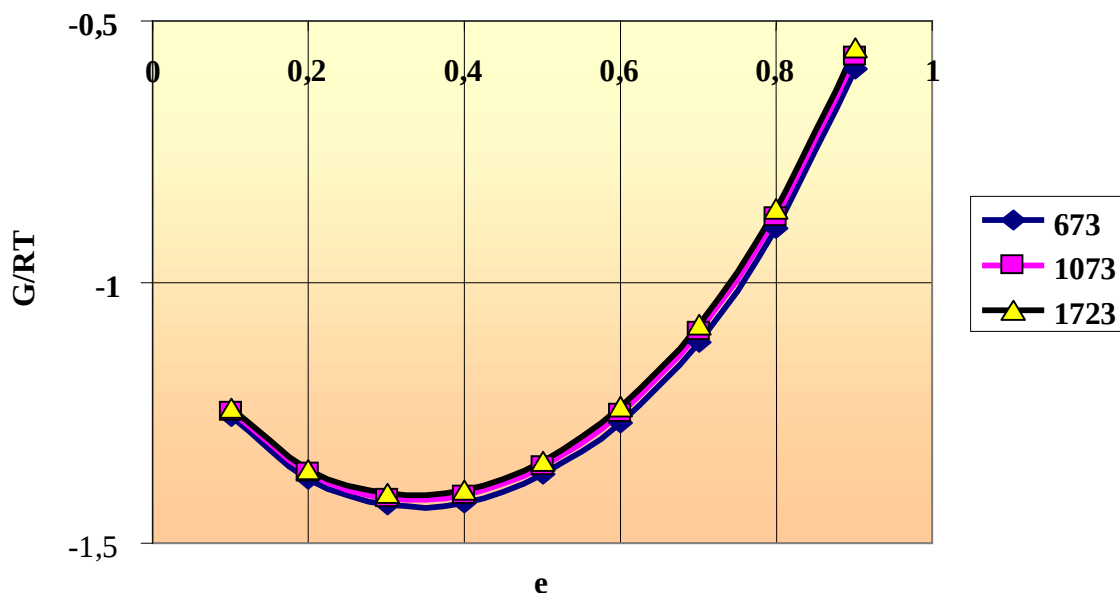


Рис. 1. Зависимость константы скорости реакции ($-\ln K = \Delta G/RT$) от относительной степени превращения e при температурах 673, 1073 и 1723 К и давлении 1 атм

Нижние точки на кривых (рис. 1) при $e = 0,3$ соответствуют равновесным превращениям.

Для защиты графита от окисления применяются различные антиоксидантные добавки, механизм защитного действия которых определяется бóльшим сродством к кислороду, чем графит. Нами применялись в качестве антиоксидантов порошки алюминия, кремния, магния и бора. Термодинамический анализ реакций окисления Al, Si, B, Mg проводили при 1073 К

(800 °C) и 1450 °C (1723 K), используя данные табл. 2. Основные расчетные величины приведены в табл. 3.

Таблица 2

Термические константы веществ

Формула вещества	$\Delta H^{\circ}_{298,15}$, кДж/моль	$S^{\circ}_{298,15}$, Дж/моль·град	$C_p^{\circ}_{298,15}$, кДж/моль·град
Al [8]	0	28,35	24,354
α -Al ₂ O ₃ [8]	-1675,700	50,92	79,033
Si [9]	0	18,84	–
SiO ₂ [9]	-906,585	41,87	–
B (аморф) [8]	0	6,53	11,97
B ₂ O ₃ [8]	-1273,75	54,01	62,80
Mg [10]	0	32,7	–
MgO [10]	-602,100	26,96	37,18
O ₂ [10]	0	205,035	–

Таблица 3

Расчетные термодинамические величины для реакций окисления Al, Si, B и Mg

Реакция	$\Delta G_T = f(T)$	ΔG°_{1073} , кДж/моль	K_{P1073}	ΔG°_{1723} , кДж/моль	K_{P1723}
4Al + 3O ₂ = 2Al ₂ O ₃	-3351,4+0,6267·T	-2678,989	1,3502	-2271,656	1,1718
Si + O ₂ = SiO ₂	-906,585+0,0795·T	-821,295	1,0964	-769,628	1,0552
4B + 3O ₂ = 2B ₂ O ₃	-3547,5+0,5332·T	-2975,371	1,3959	-2628,788	1,2014
2Mg + O ₂ = 2MgO	-1204,2+0,2165·T	-971,879	1,1151	-831,145	1,0597

Как видно из приведенных данных, в принятом интервале температур 1073 – 1723 K возможно протекание реакций окисления Al, Si, B, Mg, что указывает на возможность их использования в качестве антиоксидантов для графитсодержащих огнеупорных материалов.

Если при заданных условиях меняется агрегатное состояние веществ, то при расчетах равновесия необходимо учитывать переход из одного состояния в другое.

На основе численных значений ΔH° и ΔS° соединений могут быть получены уравнения $\ln K$ и ΔG° , отвечающие процессу плавления.

Эти величины самостоятельного значения не имеют, но в силу аддитивности логарифмов констант равновесия и изобарных потенциалов они должны учитываться при определении ΔG° системы, в которой отдельные участники меняют агрегатное состояние.

Если исходной является система, состоящая из твердых веществ, а изучается возможность их взаимодействия при температуре, соответствующей жидкому состоянию, то расчет изобарного потенциала реакции может складываться из последовательного вычисления ΔG_1° процессов плавления веществ и взаимодействия их в жидком состоянии ΔG_2° .

Изобарный потенциал реакции при температуре выше точки плавления веществ будет равняться сумме изобарных потенциалов плавления и взаимодействия в жидком состоянии.

Уравнение для расчета константы скорости реакции $\ln K = -\frac{DH_{298}^0}{RT} + \frac{DS_{298}^0}{R}$ можно представить в иной форме, обозначив $-\frac{DH_{298}^0}{R} = M$ и $\frac{DS_{298}^0}{R} = N$, тогда $\ln K = \frac{M}{T} + N$.

Определяли тепловые зависимости $\ln K$ и ΔG для процесса плавления алюминия, кремния, бора и магния.

Исходные и расчетные значения представлены в табл. 4.

Таблица 4

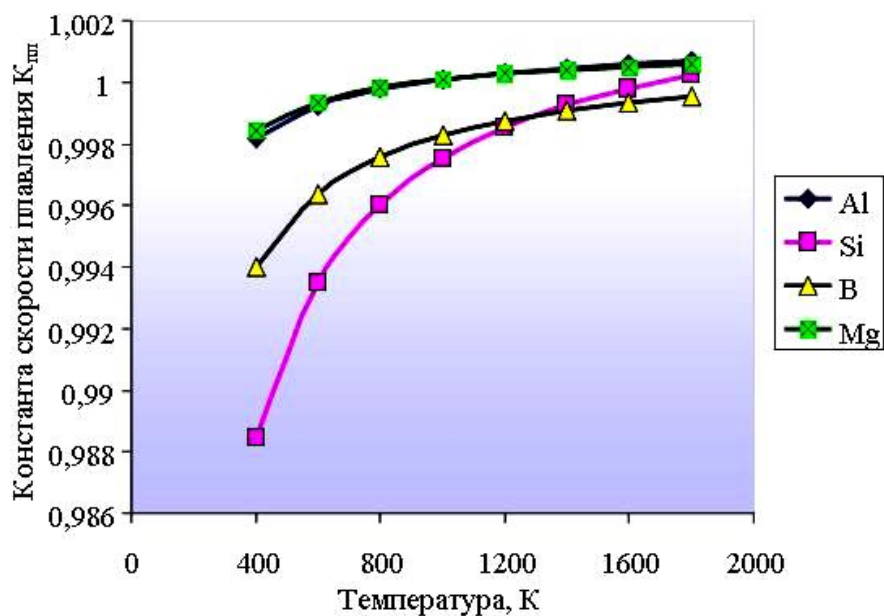
Термодинамические величины фазовых переходов $Al_{ТВ} \rightarrow Al_{Ж}$, $Si_{ТВ} \rightarrow Si_{Ж}$, $B_{ТВ} \rightarrow B_{Ж}$,
 $Mg_{ТВ} \rightarrow Mg_{Ж}$

Вещество	$T_{пл}, K$	$\Delta H_{пл}, \text{кДж/моль}$	$\Delta S_{пл}, \text{Дж/(моль}\cdot\text{К)}$	M	$N, \cdot 10^{-3}$	$\ln K_p = f(T)$	K_{1073}	K_{1723}	$\Delta G_T = f(T)$	$\Delta G_{1073}, \text{кДж/моль}$	$\Delta G_{1723}, \text{кДж/моль}$
-Al _{ТВ}	933,5	10,75	11,5158	0	0	$\frac{-1,293}{T} +$	1,0002	1,0006	$10,75 -$ $0,0115 \cdot T$	-1,6065	-9,0917
+Al _Ж				-1,2930	1,3851	$1,3851 \cdot 10^{-3}$					
Δf				-1,2930	1,3851						
-Si _{ТВ}	1688	50,6	29,9763	0	0	$\frac{-6,0861}{T} +$	0,9979	1,0001	$50,6 -$ $0,02998 \cdot T$	18,4354	-1,0492
+Si _Ж				-6,0861	3,6055	$3,6055 \cdot 10^{-3}$					
Δf				-6,0861	3,6055						
-B _{ТВ}	2573	23,6	9,1722	0	0	$\frac{-2,8386}{T} +$	0,9985	0,9995	$23,6 -$ $0,0092 \cdot T$	13,7583	7,7964
+B _Ж				-2,8386	1,1032	$1,1032 \cdot 10^{-3}$					
Δf				-2,8386	1,1032						
-Mg _{ТВ}	922	9,20	9,9783	0	0	$\frac{-1,1066}{T} +$	1,0002	1,0006	$9,2 -$ $0,00998 \cdot T$	-1,5067	-7,9926
+Mg _Ж				-1,1066	1,12	$1,2002 \cdot 10^{-3}$					
Δf				-1,1066	1,12						

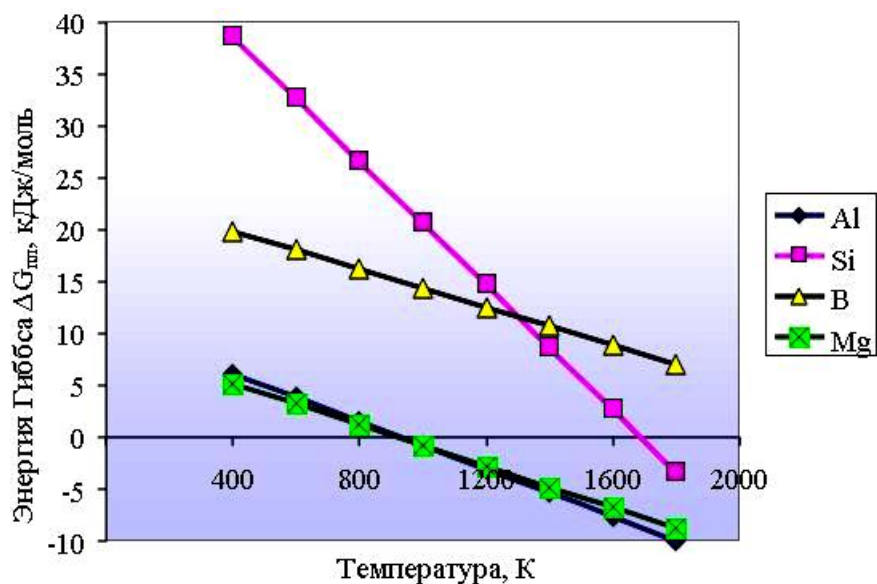
На основе полученных уравнений $\ln K = f(T)$ и $\Delta G_T = f(T)$ были построены

ны графики зависимости константы скорости реакции и энергии Гиббса для процессов плавления Al, Si, B и Mg (рис. 2).

Аналогичным образом рассчитаны $\ln K$ и ΔG° (табл. 5), отвечающие процессам плавления Al_2O_3 , SiO_2 , B_2O_3 , MgO и построены их графические зависимости от температуры (рис. 3).



а)



б)

Рис. 2. Зависимость константы скорости реакции $K_{\text{пл}}$ (а) и энергии Гиббса $\Delta G_{\text{пл}}$ (б) при плавлении Al, Si, B и Mg

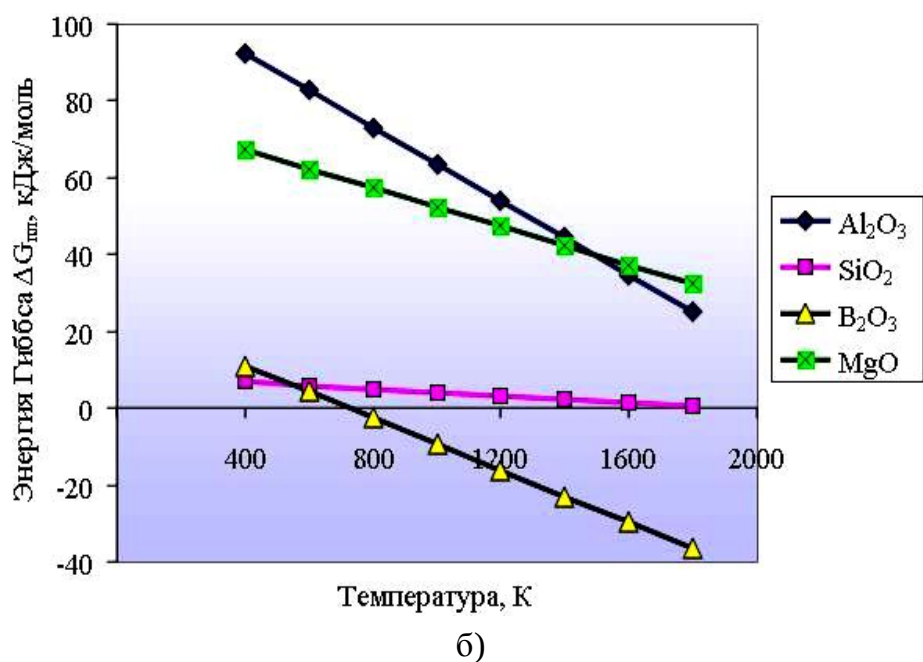
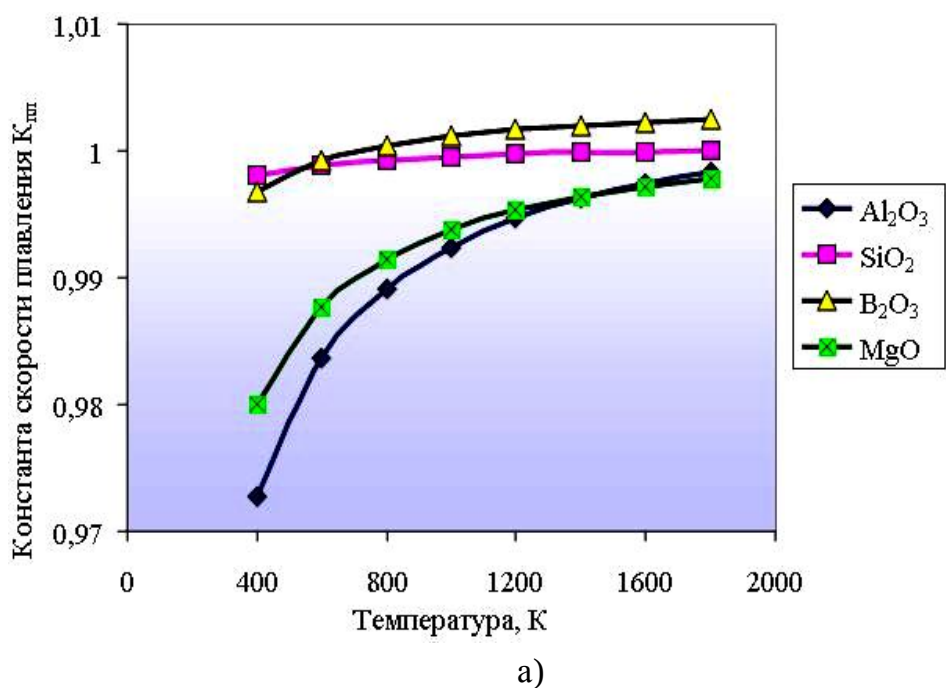


Рис. 3. Зависимость константы скорости реакции $K_{пл}$ (а) и энергии Гиббса $\Delta G_{пл}$ (б) при плавлении Al_2O_3 , SiO_2 , B_2O_3 , MgO

Анализируя полученные данные, можно заключить, что в принятом интервале температур (до 1800 К) возможно плавление Al, Si, Mg, а также B_2O_3 .

С термодинамической точки зрения важен лишь результат процесса, но не путь, по которому он проходил.

Так, для алюминия безразлично, будет ли алюминий сначала затверде-

вать, а потом окисляться до твердого глинозема, или, наоборот, сначала жидкий алюминий окислится, образуя жидкий глинозем, который затвердеет.

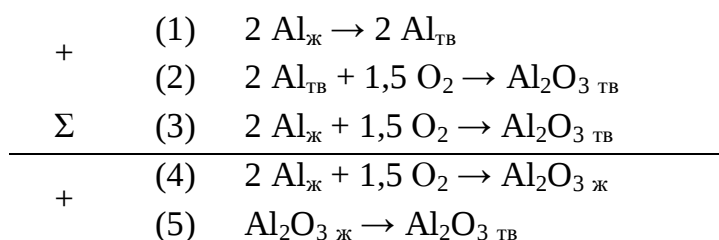
Таблица 5

Термодинамические величины фазовых переходов $\text{Al}_2\text{O}_3_{\text{ТВ}} \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3_{\text{Ж}}$, $\text{SiO}_2_{\text{ТВ}} \rightarrow \text{SiO}_2_{\text{Ж}}$,

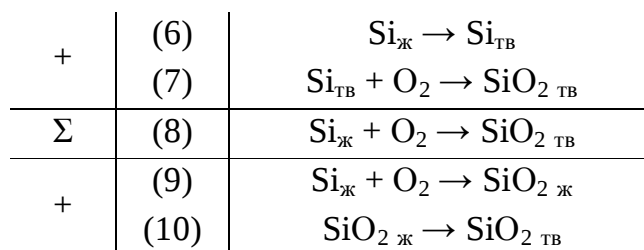
$\text{B}_2\text{O}_3_{\text{ТВ}} \rightarrow \text{B}_2\text{O}_3_{\text{Ж}}$, $\text{MgO}_{\text{ТВ}} \rightarrow \text{MgO}_{\text{Ж}}$

Вещество	$T_{\text{пл}}, \text{К}$	$\Delta H, \text{кДж/моль}$	$\Delta S, \text{Дж/(моль·К)}$	M	$N, \cdot 10^{-3}$	$\ln K_p = f(T)$	K_{1073}	K_{1723}	$\Delta G_T = f(T)$	$\Delta G_{1073}, \text{кДж/моль}$	$\Delta G_{1723}, \text{кДж/моль}$
$-\text{Al}_2\text{O}_3_{\text{ТВ}}$	2323	-1675,7	50,92	-201,5516	6,1246	$\frac{-13,3991}{T} +$	0,8394	0,8969	$111,4 - 0,04796 \cdot T$	59,9440	28,7731
$+\text{Al}_2\text{O}_3_{\text{Ж}}$		111,4	47,9552	13,3991	-5,7680	$5,7686 \cdot 10^{-3}$					
Δf		—	—	-188,1525	0,3566						
$-\text{SiO}_2_{\text{ТВ}}$	1883	-906,585	41,87	-109,0432	5,0361	$\frac{-1,0272}{T} +$	0,9083	0,9435	$8,54 - 0,0045 \cdot T$	3,6736	0,7257
$+\text{SiO}_2_{\text{Ж}}$		8,54	4,5353	1,0272	-0,5455	$0,5413 \cdot 10^{-3}$					
		—	—	-108,016	4,4906						
$-\text{B}_2\text{O}_3_{\text{ТВ}}$	2573	-1273,75	54,01	-153,2054	6,4963	$\frac{-2,9541}{T} +$	0,8714	0,9187	$24,56 - 0,03397 \cdot T$	-11,8893	-33,9696
$+\text{B}_2\text{O}_3_{\text{Ж}}$		24,56	33,97	2,9541	-4,0858	$4,0859 \cdot 10^{-3}$					
Δf		—	—	-150,2514	2,4104						
$-\text{MgO}_{\text{ТВ}}$	3100	-602,1	26,96	-72,42	3,2427	$\frac{-9,2615}{T} +$	0,9431	0,9643	$77 - 0,0248 \cdot T$	50,3481	34,2029
$+\text{MgO}_{\text{Ж}}$		77	24,84	9,2615	-2,9876	$2,9829 \cdot 10^{-3}$					
Δf		—	—	-63,1585	0,2551						

Следовательно, рассматриваемый процесс можно описать следующими пятью уравнениями, из которых процесс (3) будет результирующим как для процессов (1) и (2), так и для процессов (4) и (5):



Аналогичным образом определены схемы превращений для Si, B и Mg.



+	(11)	$2 \text{ B}_{\text{ж}} \rightarrow 2 \text{ B}_{\text{ТВ}}$
	(12)	$2 \text{ B}_{\text{ТВ}} + 1,5 \text{ O}_2 \rightarrow \text{B}_2\text{O}_3_{\text{ТВ}}$
Σ	(13)	$2 \text{ B}_{\text{ж}} + 1,5 \text{ O}_2 \rightarrow \text{B}_2\text{O}_3_{\text{ТВ}}$
+	(14)	$2 \text{ B}_{\text{ж}} + 1,5 \text{ O}_2 \rightarrow \text{B}_2\text{O}_3_{\text{ж}}$
	(15)	$\text{B}_2\text{O}_3_{\text{ж}} \rightarrow \text{B}_2\text{O}_3_{\text{ТВ}}$
+	(16)	$\text{Mg}_{\text{ж}} \rightarrow \text{Mg}_{\text{ТВ}}$
	(17)	$\text{Mg}_{\text{ТВ}} + 0,5 \text{ O}_2 \rightarrow \text{MgO}_{\text{ТВ}}$
Σ	(18)	$\text{Mg}_{\text{ж}} + 0,5 \text{ O}_2 \rightarrow \text{MgO}_{\text{ТВ}}$
+	(19)	$\text{Mg}_{\text{ж}} + 0,5 \text{ O}_2 \rightarrow \text{MgO}_{\text{ж}}$
	(20)	$\text{MgO}_{\text{ж}} \rightarrow \text{MgO}_{\text{ТВ}}$

Таким образом, термодинамические расчеты подтверждают, что наиболее эффективным антиоксидантом является добавка бора, в расплав переходят преимущественно алюминий и бор, а из продуктов реакции наибольшее количество расплава образует оксид бора.

Список литературы: 1. *Кащеев И.Д.* Оксидноуглеродистые огнеупоры / *И.Д. Кащеев*. – М.: «Интермет Инжиниринг», 2000. – 265 с. 2. *Гельд П.В.* Процессы высокотемпературного восстановления / *П.В. Гельд, О.А. Есин*. – Свердловск: ГНТИ литературы по черной и цветной металлургии. Свердловское отделение, 1957. – 648 с. 3. *Герасимов Я.И.* Курс физической химии / [*Я.И. Герасимов, В.П. Дрезинг, Е.Н. Еремин и др.*]. – М.: Госхимиздат, 1963. – Т.1. – 624 с. 4. Свойства, получение и применение тугоплавких соединений: справ. изд. / [под ред. *Косолаповой Т.Я.*]. – М.: Металлургия, 1986. – 928 с. 5. *Гурвич Л.В.* Термодинамические свойства индивидуальных веществ: справочное издание: в 4-х т. / [*Л.В. Гурвич, И.В. Вейц, В.А. Медведев и др.*]. – [3-е изд., перераб. и расширен.]. – М.: Наука, 1979. – Т. II, Кн. 2. – 344 с. 6. *Елютин В.П.* Взаимодействие окислов металлов с углеродом / *В.П. Елютин*. – М.: Металлургия, 1976. – 360 с. 7. *Крестовников А.Н.* Справочник по расчетам равновесий металлургических реакций / *А.Н. Крестовников*. – М.: Металлургиздат, 1963. – 416 с. 8. Термические константы веществ: справочник в десяти выпусках / [под ред. акад. *В.П. Глушко*]. – М.: ВИНТИ, 1971. – Вып. V (B, Al, Ga, In, Tl). – 530 с. 9. Термические константы веществ: справочник в десяти выпусках / [под ред. акад. *В.П. Глушко*]. – М.: ВИНТИ, 1970. – Вып. IV (C, Si, Ge, Sn, Pb). – Часть 1: Таблицы принятых значений. – 510 с. 10. *Рябин В.А.* Термодинамические свойства веществ: справочник / *В.А. Рябин, М.А. Остроумов, Т.Ф. Свит*. – Л.: «Химия», 1977. – 392 с.

Поступила в редколлегию 23.11.09