

РАСЧЕТ МОЛЯРНЫХ ТЕПЛОЕМКОСТЕЙ НЕСТЕХИОМЕТРИЧЕСКИХ БИНАРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ (БЕРТОЛЛИДОВ)

А.Г. Рябухин

Предложены гиперболические уравнения для расчета теплоемкостей сложных (бинарных) нестехиометрических и стехиометрических соединений по экспериментальным данным простых веществ (металлов, неметаллов и стехиометрических соединений) с учетом их кристаллических структур. Свободным членом в гиперболическом уравнении является обратная величина предложенного в работе так называемого кристаллообразующего компонента. В первой области твердых растворов – кристаллообразующим является металл. В других областях – термически устойчивое соединение с промежуточной степенью окисления металла.

Стехиометрические бинарные соединения (дальтони́ды) являются частным случаем бесчисленного множества нестехиометрических (бертоллидов), образующих твердые растворы (т.р.) внедрения. В отдельный класс выделяются твердые растворы замещения, но эти соединения состоят как минимум из трех разнородных атомов (оксикарбиды, оксинитриды, оксифториды металлов и т.д.).

Для дальтони́дов на базе атомно-молекулярной теории, законов кратных отношений и других разработаны удобные для пользования стехиометрические соотношения. Поэтому основное внимание химиков и физхимиков было обращено на синтез и изучение разнообразных дальтони́дов.

Иначе обстоит дело с бертоллидами, несмотря на их многочисленность, порой уникальные свойства, важность для теории твердого тела и практики. Имеются крайне скудные данные по их физико-химическим свойствам. Тем более актуальным является выяснение зависимостей свойств бертоллидов от их состава и структуры.

В первую очередь необходимо рассмотреть зависимость фундаментальной характеристики – стандартной молярной теплоемкости (обозначена просто C_p , Дж·моль⁻¹·К⁻¹) от состава бертоллида KA_x (K – металл, A – элемент, играющий роль аниона).

При разработке модели мной вводятся некоторые понятия.

1. Вся диаграмма состав – свойство ($C_p - x$) разбивается на области твердых растворов (т.р.) (I, II, III...), разделяемые кривыми равновесия между этими фазами.

2. Кристаллообразующий компонент (К.О.). По мере внедрения в кристаллическую решетку металла компонента A состав соединений изменяется, образуя I область т.р. В этом случае кристаллообразующим является металл. Количество A постепенно достигает стехиометрического и образуется стабильный или метастабильный дальтони́д KA, который может разместиться в этой области, попасть на границу областей или во II область т.р. Многовалентные металлы могут образовывать несколько дальтони́дов (например, VO, V₂O₃, V₂O₄ (VO₂), V₂O₅). К.О. во II области т.р. является термодинамически наиболее устойчивый дальтони́д. Метастабильные в рассматриваемых условиях или летучие дальтони́ды не могут выступать, как К.О., хотя их свойства могут быть известны (например, исследованы в результате предварительной закалки). Границей диаграммы является дальтони́д с максимальной степенью окисления (например, TiO₂ в системе Ti–O).

3. Химические соединения принципиально отличаются от механических смесей, поэтому прямые аддитивные схемы с использованием свойств простых веществ или их инкрементов лишены физического смысла. Особенно наглядно это проявляется в ситуациях, когда измеряемая интегральная величина является результатом параллельных или встречных процессов. В таких случаях наблюдается гиперболическая зависимость, подтвержденная многочисленными экспериментальными результатами в физике и физической химии. Предельная молекулярная электропроводность (разбавленные растворы электролитов) равна сумме подвижностей ионов (закон

Кольрауша-Гитторфа, 1883 г.). Это – закон суммирования сопротивления разветвленной цепи в физике. Изохора Вант-Гоффа для растворимости (разбавленные растворы – разность обратных температур, 1886г.). Обратная величина коэффициента амбиполярной диффузии в растворе пропорциональна сумме обратных скоростей ионов (Нернст, 1888 г.). Гиперболические зависимости были успешно использованы мной при разработке моделей эффективных ионных радиусов [1, 2], энтальпии кристаллических решеток [2], энтальпии сольватации ионов [2], энтропии ионов в водном растворе [3] и т. д. В свете изложенного мной предлагается гиперболическая взаимосвязь между $C_p(KA_x)$ и $C_p(K)$, $C_p(A)$, $C_p(KA)$ с учетом их структурных постоянных [4] и устойчивости степеней окисления металла. Таким образом, рассматривается атомно-молекулярное, а не ионное взаимодействие. Если при рассматриваемых условиях А находится в газообразном состоянии (H_2 , O_2 , N_2 , F_2 , Cl_2 и т.д.), то в уравнении используется $\frac{1}{2}C_p(A_2)$, если же в кристаллическом, то $C_p(A)$. Введение коэффициента $\frac{1}{2}$ связано с тем, что двухатомные газы на границе раздела фаз диссоциируют [2].

4. До сих пор в справочной и монографической литературе произвольно отображается состав бертоллидов. Например, исторически сложилось отображать состав вюстита как $Fe_{0,947}O$. Такая форма записи противоречит физическому смыслу. К.О. является Fe – в узлы внедряются атомы О. Поэтому содержание О меньше, чем Fe и состав должен обозначаться $FeO_{0,947}$. При $x=1$ – состав FeO, то есть низший стехиометрический оксид. Далее $x>1$ вплоть до состава с максимальной устойчивой степенью окисления металла. Для железа – это Fe_2O_3 или $FeO_{1,5}$, так как во всех расчетах мной используется C_p , отнесенное к одному молю металла.

5. Структурные постоянные [4] представляют собой чисто геометрические величины, то есть не являются функциями температуры. Обычно они имеют численные значения: $1, \frac{\sqrt{2}}{2}, \frac{\sqrt{3}}{3}, \frac{8}{3\sqrt{3}}$ и т.д. Кроме того, необходимо учитывать возможную степень заполнения вакантных позиций в кристаллических решетках К, KA_x . Чаше всего они имеют значения $\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \sqrt{2}-1, \sqrt{3}-1, \sqrt{2}, \sqrt{3}$ и т.д. Комбинации приведенных величин с учетом кристаллических структур дает общее значение структурной постоянной К рассматриваемых систем.

6. Для удобства использования величину, обратную молярной теплоемкости, предлагаю называть Келджи (КД или КJ) по аналогии сопротивление – электропроводность. Размерность КД – моль·К·Дж⁻¹, физический смысл – изменение температуры моля вещества при сообщении ему одного Джоуля тепловой энергии.

Исходя из всего изложенного, предлагаю уравнение для расчета теплоемкости соединений I области т.р. в форме:

$$\frac{1}{C_p(KA_x)} = \frac{1}{C_p(K.O.)} - \frac{1}{C_p(K.O.) + C_p(A) + kC_p(KA)} \cdot x. \quad (1)$$

В случае II области т.р. уравнение имеет тот же вид (K^{Z+} , $Z=3, 4, 5$; A^{2-x}):

$$\frac{1}{C_p(K_2A_x)} = \frac{1}{C_p(K.O.)} - \frac{1}{C_p(K.O.) + C_p(A) + kC_p(K_2A_{\max})} \cdot \frac{x}{2}. \quad (2)$$

В этом уравнении коэффициент у А в К.О. соответствует Z устойчивого соединения.

Для корректного сравнения расчетов по уравнениям (1) и (2) последнее необходимо отнести к одному молю К:

$$\frac{1}{\frac{1}{2}C_p(K_2A_x)} = \frac{1}{\frac{1}{2}C_p(K.O.)} - \frac{1}{\frac{1}{2}C_p(K.O.) + \frac{1}{2}C_p(A) + kC_p(K_2A_{\max})} \cdot \frac{x}{2}. \quad (3)$$

Таким образом, мы имеем два уравнения с двумя неизвестными, совместное решение которых дает координаты точки на кривой, разделяющей фазы I и II т.р.

Для проверки предлагаемой модели выбраны две системы (V-O и Fe-O), для которых имеются экспериментальные данные.

Система V-O

В I области т.р. кристаллообразующим является ванадий. Из диаграммы состояния [8, 10] следует, что низший оксид VO расположен в I области т.р. V кристаллизуется в структуре α -Fe (ОЦК), VO – в структуре NaCl (ГЦК). Общая структурная постоянная в этом случае $k = \sqrt{3} - 1$. Уравнение (1) принимает вид:

$$\frac{1}{C_p(VO_x)} = \frac{1}{C_p(V)} - \frac{1}{C_p(V) + C_p(O_2) + (\sqrt{3} - 1)C_p(VO)} \cdot x. \tag{4}$$

После подстановки экспериментальных величин $C_p(V) = 24,480 \pm 0,209$; $C_p(VO) = 38,420 \pm 0,419$, $C_p(O_2) = 29,378 \pm 0,008$ получаем:

$$\frac{1}{C_p(VO_x)} = 0,040853 - 0,014853x. \tag{5}$$

В области составов $V_2O_3 - V_2O_4 (VO_2)$ существует гомологический ряд V_nO_{2n-1} , а в области $V_2O_4 (VO_2) - V_2O_5$ – ряд V_nO_{2n+1} . Эти ряды с разных сторон сходятся к составу $V_2O_4 (VO_2)$ Это соединение является К.О. во II области т.р. Оксид V_2O_5 является предельно насыщенным кислородом. Этот оксид устойчив, что подтверждается наличием его в ванадиевых рудах.

В этой области т.р. суммарной структурной постоянной является произведение постоянных гексагональной и тетраэдрической структур $k_1 = 3 \cdot \frac{\sqrt{2}}{2} \cdot \frac{8}{3\sqrt{3}} = \frac{4\sqrt{2}}{\sqrt{3}} = 3,2660$.

Уравнение (3) представляется так ($x > 1$):

$$\frac{1}{C_p(VO_x)} = \frac{1}{C_p(VO_2)} - \frac{1}{C_p(VO_2) + C_p(O_2) + 3,266 C_p(V_2O_5)} \cdot x. \tag{6}$$

После подстановки экспериментальных величин (табл. 1) получаем в расчете на один моль V:

$$\frac{1}{C_p(VO_x)} = 0,024568 - 0,001789x. \tag{7}$$

Результаты расчетов по уравнениям (5) и (7) и экспериментальные величины приведены в табл. 1 и на рис. 1. Наблюдается хорошее согласие расчетных и опытных данных. Для I области т.р. $\delta = \pm 0,073$, для II $\pm 0,092$.

Совместное решение уравнений (5) и (7) дает $x = 1,4425$ и $C_p(VO_{1,4425}) = 51,480$. Это координаты точки на кривой равнове-

сия (граница раздела) между I и II областями твердых растворов.

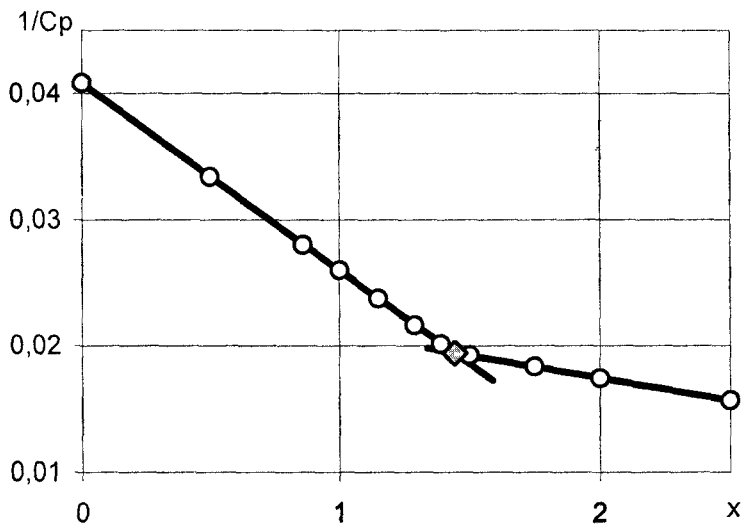


Рис.1. Зависимость стандартной келджи (обратной величины стандартной молярной теплоемкости) оксидов ванадия VO_x от их состава, отнесенной к одному молю ванадия. Левая ветвь – I область т.р., правая ветвь – II область т.р.

Зависимость теплоемкости оксидов ванадия от состава

I область твердых растворов

	VO _{0,50}	VO _{0,86}	VO	VO _{1,15}	VO _{1,29}	VO _{1,36}	VO _{1,39}
C_p [1, 7, 8]	—	35,673 ± 0,419	38,420 ± 0,419	—	46,183 ± 0,419	45,845 ± 0,737	49,614 ± 0,837
$\frac{1}{C_p}$, Келджи	—	0,028033	0,026028	—	0,021653	0,021813	0,020156
C_p , ур. (5)	29,916	35,617	38,466	42,066	46,099	45,845	49,487

II область твердых растворов

	VO _{1,4425}	V ₂ O ₃ VO _{1,5}	V ₄ O ₇ VO _{1,75}	V ₂ O ₄ VO _{2,0}	V ₂ O ₅ VO _{2,5}
C_p [1, 7, 8]	—	105,088 ± 0,628 52,544	219,849 ± 0,419 54,962	115,304 ± 0,837 57,652	127,740 ± 0,628 63,870
$\frac{1}{C_p}$, Келджи	—	0,0091516 0,0190326	0,004549 0,018194	0,008673 0,017345	0,007828 0,015657
C_p , ур (7) ур (5)	51,480	105,050 52,525	219,868 54,967	115,294 57,647	127,750 63,875

Система Fe–O

Из диаграммы состояния Fe–O [9] следует, что дальтонид Fe–O входит в I область твердых растворов, так как верхней границе гомогенности отвечает состав FeO_{1,056}, для которого приводятся, как и для других оксидов Fe, более или менее полные термические константы [7, 8].

Стехиометрический вюстит FeO получают методом закалки. Его термодинамические характеристики определены довольно хорошо, особенно C_p .

Кристаллообразующим в этой области является Fe, кристаллизующееся в структуре α -Fe (ОЦК). FeO кристаллизуется в структуре NaCl (ГЦК). Общая структурная постоянная в этом случае составляет $k = \frac{1}{3} 2(\sqrt{2}-1) \frac{3\sqrt{3}}{4\sqrt{2}} = \frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{2}} (\sqrt{2}-1) = 0,253652$. Количественное отличие от аналогичной постоянной для I области т.р. ванадия заключается в различии электронных структур элементов (V $3d^3 4s^2$, Fe $3d^6 4s^2$) и разными характерами и степенями заполнения вакансий. Уравнение (1) принимает вид:

$$\frac{1}{C_p(\text{FeO}_x)} = \frac{1}{C_p(\text{Fe})} - \frac{1}{C_p(\text{Fe}) + \frac{1}{2} C_p(\text{O}_2) + 0,25365 C_p(\text{FeO})} \cdot x. \quad (8)$$

После подстановки экспериментальных величин ($C_p(\text{Fe}) = 25,140 = 0,024$) получим:

$$\frac{1}{C_p(\text{FeO}_x)} = 0,039777 - 0,019178x. \quad (9)$$

Во второй области твердых растворов расположены два оксида: магнетит Fe₃O₄ и гематит α -Fe₂O₃. Fe₃O₄ при $T > 125$ К существует в устойчивой обращенной форме Fe³⁺[Fe²⁺Fe³⁺O₄] с

кубической структурой шпинели ($MgAl_2O_4$). α - Fe_2O_3 предельно насыщен кислородом – он кристаллизуется в гексагональной структуре (α - Al_2O_3). Общая структурная постоянная

$$k = 2\left(1 + \frac{1}{4} \cdot \frac{8}{3\sqrt{3}}\right) = 2,76980.$$

Кристаллообразующим является Fe_3O_4 ($FeO_{1,3333}$). Уравнение (3) имеет вид ($x > 1$):

$$\frac{1}{C_p(FeO_x)} = \frac{1}{\frac{1}{3}C_p(Fe_3O_4)} - \frac{x - 1,3333}{\frac{1}{3}C_p(Fe_3O_4) + \frac{1}{2}C_p(O_2) + 2,7698 \cdot \frac{1}{2}C_p(Fe_2O_3)}. \quad (10)$$

После подстановки экспериментальных данных получим:

$$\frac{1}{C_p(FeO_x)} = 0,02429 - 0,004488x. \quad (11)$$

Результаты расчетов по уравнениям (9) и (11) и экспериментальные величины даны в табл. 2 и на рис. 2. Наблюдается их хорошее согласие (для I области т.р. $\delta = \pm 0,013$, для II – $\delta = \pm 0,035$).

Зависимость теплоемкости оксидов железа от их состава

Таблица 2

	Состав	C_p [7, 8, 10]	C_p ур. (9, 11)
1	FeO	$48,525 \pm 0,042$	48,546
2	FeO _{0,05}	–	25,761
3	FeO _{0,25}	–	28,586
4	FeO _{0,50}	–	33,137
5	FeO _{0,75}	–	39,381
6	FeO _{0,947}	$46,264 \pm 0,419$	46,264
7	FeO _{1,05}	–	51,150
8	FeO _{1,056}	$51,246 \pm 0,419$	51,178
9	FeO _{1,10}	–	51,673
10	FeO _{1,15}	–	52,279
11	FeO _{1,20}	–	52,900
12	Fe ₃ O ₄	$163,875 \pm 0,279$	163,884
	FeO _{1,3333}	54,625	54,628
13	Fe ₂ O ₃	$113,910 \pm 0,209$	113,906
	FeO _{1,50}	56,955	56,953
14	Fe ₃ O ₄ (1% вак.)	$165,378 \pm 0,837$	164,422
	FeO _{1,3476}	55,126	54,807
15	Fe ₃ O ₄ (2% вак.)	$165,378 \pm 0,837$	164,961
	FeO _{1,3600}	55,126	54,987
16	Fe ₃ O ₄ (4% вак.)	$165,378 \pm 0,837$	166,053
	FeO _{1,3876}	55,126	55,351

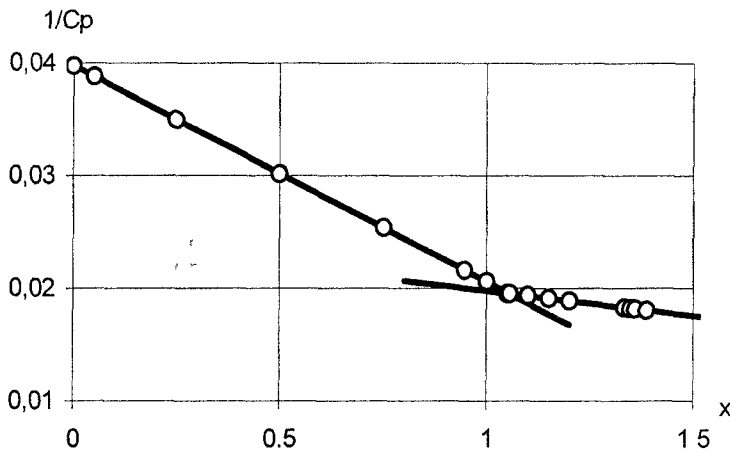


Рис. 2. Зависимость стандартной кельджи (обратной величины стандартной молярной теплоемкости) оксидов железа FeO_x от их состава, отнесенному к одному молю железа. Левая ветвь – I область т.р., правая ветвь – II область т.р.

Совместное решение уравнения (9) и (11) дает $x = 1,0561$ и $C_p(FeO_{1,0561}) = 51,220$. Это координаты точки на кривой равновесия (граница раздела) между I и II областями т.р. В данном случае она совпала с точкой на верхней границе гомогенности.

Уравнение (11) позволяет рассчитать теплоемкости чистых ферритов (не содержащих легирующих компонентов) Fe_3O_4 , содержащем различное количество вакансий. Для ферритов, содержащих 1, 2 и 4% вакансий в [7] приводятся различающиеся по величинам термические константы, кроме C_p . Для C_p дана одинаковая $165,387 \pm 0,837$. Такое положение противоречит физическому смыслу. Приведенные содержания вакансий отвечают составам FeO_x $x = 1,3462$; 1,3600 и 1,3867 соответственно. Рассчитанные для них по уравнению (11) величины C_p приведены в табл. 2 и на рис. 2.

Влияние температуры

Теплоемкость является структурно чувствительным фактором, что хорошо показано выше. При изменениях в компонентах системы (фазовый состав, магнитные и другие свойства) изменяются, как правило, скачкообразно их характеристические показатели. Поэтому предложенные уравнения остаются корректными в пределах граничных условий.

Структурные постоянные не зависят от температуры. Теплоемкость является сложной функцией температуры. Как правило, $C_p = f(T)$ аппроксимирует экспериментальные данные в форме полиномов с табулированными коэффициентами при T . Приводятся и результаты машинной обработки полиномов с фиксацией C_p при температурах с определенным шагом или приращениями C_p .

В области отмеченных граничных условий путем подстановки C_p компонентов при различных фиксированных температурах могут быть рассчитаны $C_p(KA_x)$ для двух областей твердых растворов. Определенные совместным решением соответствующих уравнений точки их пересечений дает возможность построить диаграмму $C_p - x$ в исследованном интервале температур. Этот вопрос будет рассмотрен в ближайшее время, так как имеет первостепенное теоретическое и практическое значение.

Методика использования разработанной модели

1. По имеющимся экспериментальным данным рассчитывается $KD \left(\frac{1}{C_p} \right)$ и строится таблица с аргументом x и в аналогичных координатах график в пределах доверительных интервалов используемых величин. По графику ориентировочно определяется x границы раздела, который

определяет положение соединения в низшей степени окисления металла (I или II область твердых растворов).

2. Если известны C_p кристаллообразователей $C_p(\text{К.О.})$, то решение уравнения (1) относительно k :

$$k = \frac{C_p^2(\text{К.О.}) - C_p(\text{А})[C_p(\text{КА}) - C_p(\text{К.О.})]}{C_p^2(\text{КА}) - C_p(\text{КА})C_p(\text{К.О.})} \quad (12)$$

При этом необходимо учесть, что для газов в уравнении (12) используется $\frac{1}{2}C_p(\text{А}_2)$. Если k совпадает с комбинацией структурных постоянных или близко к ней, то коррекцию угла наклона $C_p - x$ проводят до теоретического, изменяя его в пределах доверительных интервалов исходных данных. Так как уравнение (1) строго линейное, то выход экспериментальной точки с учетом приведенного в справочной литературе ее доверительного интервала, говорит чаще всего о ее некорректности усреднения при обработке данных. Такую точку из расчетов необходимо убрать. Для обеих областей т.р. подход одинаков.

3. По полученным k и k_1 совместным решением уравнений для I и II областей т.р. определяется точка равновесия.

4. По расчетам при различных температурах с учетом граничных условий строится диаграмма $C_p - x$.

5. Если C_p соединения неизвестна, то уравнение (1) решается относительно нее (например, для системы Ti-O известны C_p для оксидов обеих областей и, следовательно, могут быть составлены уравнения $C_p(\text{TiO}_x) - x$). Для ZrO приводится только $\Delta_f H$, а для HfO отсутствуют и эти данные. Однако, электронные аналоги Ti, Zr, Hf кристаллизуются в гексагональной структуре (Mg), их оксиды MeO в структуре NaCl, а диоксиды – в тетрагональной. Это позволяет предположить, что k и k_1 для этих веществ будут одинаковы (как в системе Ti-O). Решение уравнения (1) относительно $C_p(\text{КА})$ дает:

$$C_p(\text{КА}) = \frac{1}{2} \left[C_p(\text{К}) + \frac{1}{2k} C_p(\text{O}_2) \right] + \sqrt{\frac{1}{4} \left[C_p(\text{К}) + \frac{1}{2k} C_p(\text{O}_2) \right]^2 + \frac{1}{k} C_p(\text{К}) \left[C_p(\text{К}) + \frac{1}{2} C_p(\text{O}_2) \right]}. \quad (13)$$

Заключение

1. Вводится принципиально важное понятие – кристаллообразующий компонент (вещество).
2. Предложены гиперболические уравнения для расчета теплоемкостей сложных (бинарных) нестехиометрических и стехиометрических соединений по экспериментальным данным простых веществ (металлов, неметаллов и стехиометрических соединений) с учетом их кристаллических структур. Свободным членом в гиперболическом уравнении является обратная величина кристаллообразующего компонента. В первой области твердых растворов – кристаллообразующим является металл. В других областях – термически устойчивое соединение с промежуточной степенью окисления металла.
3. Предложен независимый метод построения диаграммы состав – свойство ($C_p - x$), так как пересечение прямых для разных областей (первые твердые растворы – вторые твердые растворы) дает координаты точки на равновесной кривой. Расчет этой точки при разных температурах позволяет построить разделительную границу на диаграмме $C_p - x$.
4. Модель проверена на экспериментальных результатах двух систем: V-O и Fe-O.
5. Изложенная модель дает возможность уточнения экспериментальных данных и их согласования между собой. Особую роль здесь играют газы O_2 , Cl_2 , N_2 , H_2 , для которых C_p определены с высокой точностью.

6. Хорошее согласие расчетных и имеющихся экспериментальных данных создает предпосылки для аналогичного подхода к определению других термодинамических величин (ΔH , ΔG , S , ΔS).
7. Предложена методика использования разработанной модели.
8. Эта приоритетная работа является предпосылкой для создания математических моделей расчета теплоемкостей и построения диаграмм $C_p - x$ веществ, состоящих из трех, и из большего числа различных атомов (оксикарбиды, оксинитриды, шпинели, перовскиты, гранаты и т.д.).

Литература

1. Rjabukhin A.G. Effective ionic radii. // Высокотемпературные расплавы. – Челябинск: ЧНЦ УрО РАН – ЧГТУ, 1996. – № 1. – С. 39–41.
2. Рябухин А.Г. Эффективные ионные радиусы. Энтальпия кристаллической решетки. Энтальпия гидратации ионов. Монография. – Челябинск: ЮУрГУ, 2000. – 115 с.
3. Рябухин А.Г. Расчет стандартной энтропии гидратированных катионов// Журн. физ. хим. – 1981. – Т. IV. – № 7. – С. 1670–1673.
4. Мелвин-Хьюз Э.А. Физическая химия. Пер. с англ. – М.: Изд. иностр. литер. – Кн. 1 и 2, 1961. – 1148 с.
5. Глесстон С., Лейдлер К., Эйринг Г. Теория абсолютных скоростей реакций. Пер. с англ. – М.: Изд. иностр. литер., 1948. – 583 с.
6. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Спр. изд. в 4 т. / Под редакцией В.П. Глушко. – М.: Наука, 1978–1982.
7. Термодинамические константы веществ. Спр. в 10 вып. / Под ред. В.П. Глушко. – М.: АН СССР, ВИНТИ, 1974. – Вып. VII. – 343 с.
8. Физико-химические свойства окислов: Спр. / Под ред. Г.В. Самсонова. – М.: Metallurgia, 1978. – 471 с.
9. Лыкасов А.А., Карел К., Мень А.Н., Варшавский М.Т., Михайлов Г.Г. Физико-химические свойства вюстита и его растворов. – Свердловск: УНЦ АН СССР, 1987. – 229 с.
10. Химическая энциклопедия. – М.: Сов. энцикл. – Т.1, 2. – 1988, 1990.

Поступила 20 мая 2003 г.