

УДК 544.31:546.41'185-383

Вашкеба Н.Б., студ.; Козьма А.А., к.х.н., доц.; Голуб Н.П., к.х.н., доц.;  
Голуб Є.О., викл.; Гомонай В.І., д.х.н., проф.

## ТЕРМОДИНАМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ПІРОФОСФАТУ КАЛЬЦІЮ $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ : ПОРІВНЯННЯ РІЗНИХ РЕЗУЛЬТАТІВ ТА ОДЕРЖАННЯ НОВИХ ДАНИХ

Кафедра фізичної та колоїдної хімії  
ДВНЗ «Ужгородський національний університет»,  
88000, Ужгород, вул. Підгірна 46; e-mail: Anton\_Kozma@yahoo.com

В останні роки стрімко зріс науковий інтерес до пірофосфату кальцію  $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ , який проявляє цінні фізико-хімічні властивості [1, 2]. Цей фосфат, разом із іншими [3-10], може використовуватись для одержання нових каталітичних систем та як компонент різнофункціональних матеріалів.

У даній роботі проведено аналіз застосовності методу Келлога-Кубашевського [11] для встановлення ізобарної теплоємності  $C_p$  зазначеного фосфату. На основі одержаних аналітичних даних, для низькотемпературної модифікації  $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$  визначено нові термодинамічні властивості. Враховуючи важливість параметра  $C_p$  для характеристики неорганічних сполук [12, 13] і його тісний взаємозв'язок з багатьма термодинамічними функціями [14], ця робота є актуальною.

Пірофосфат кальцію утворюється в системі  $\text{CaO-P}_2\text{O}_5$  при співвідношенні вихід-

них бінарних компонентів 2:1 [15]. При нагріванні зазначений фосфат  $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$  зазнає кілька твердофазних перетворень, перебуваючи при певних температурах у вигляді різних поліморфних модифікацій [15, 16]. Згідно з [16], в інтервалі 298.15-1023.00 К існує його С-фаза, при температурах 1023.00-1413.00 К – В-фаза і в діапазоні 1413.00-1631.00 К – А-фаза. Температура 1631.00 К відповідає точці плавлення  $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ .

Розрізнені відомості стосовно термодинамічних властивостей кристалічних модифікацій пірофосфату  $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$  згруповано в довіднику [16]. Частина цих результатів порівнювали з величинами, одержуваними за допомогою методу Келлога-Кубашевського (табл. 1). Відзначимо, що обраний метод попередньо апробовано на прикладі деяких фосфатів [17-22].

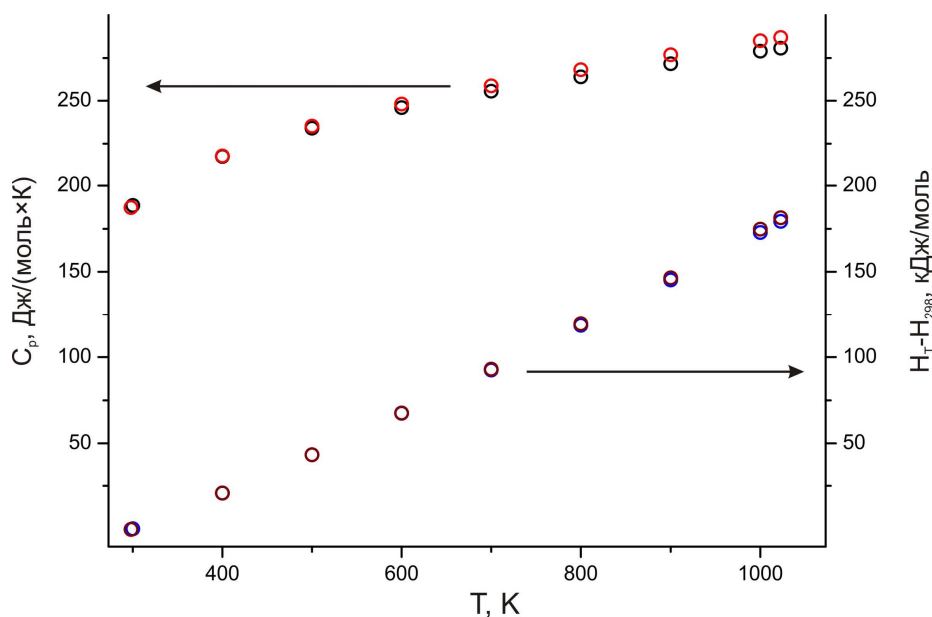
**Таблиця 1.** Порівняння одержаних величин ізобарної теплоємності та зміни ентальпії низькотемпературної модифікації (С-фази) пірофосфату кальцію  $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$  з даними із [16]

T, К	$C_p$ , Дж/(моль×К) [16]	$C_p$ , Дж/(моль×К) [дана робота]	$\Delta$ , %	$H_T-H_{298}$ , кДж/моль [16]	$H_T-H_{298}$ , кДж/моль [дана робота]	$\Delta$ , %
298.15	187.763	187.331	-0.230	0.000	0.000	0.000
300.00	188.523	188.103	-0.223	0.348	0.347	-0.287
400.00	217.396	217.731	0.154	20.806	20.799	-0.034
500.00	234.078	235.296	0.520	43.438	43.509	0.163
600.00	245.961	248.112	0.875	67.466	67.705	0.354
700.00	255.577	258.687	1.217	92.556	93.058	0.542
800.00	263.986	268.067	1.546	118.542	119.403	0.726
900.00	271.693	276.751	1.862	145.330	146.649	0.908
1000.00	278.964	285.005	2.166	172.866	174.740	1.084
1023.00	280.592	286.859	2.233	179.301	181.316	1.124

Як бачимо з табл. 1, розбіжність між відомими результатами  $C_p$  для С-фази  $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$  [16] та отриманими в даній роботі є незначною. В температурному інтервалі 298.15-600.00 К вона не перевищує 1 %. Зі збільшенням температури відхилення  $\Delta$  дещо зростає і досягає максимального значення 2.233 % в точці фазового переходу 1023.00 К. Величини іншого термодинамічного пара-

метра, взятого для порівняння, а саме зміни ентальпії  $H_T-H_{298}$ , навіть слабше відрізняються від даних [16]. Значення  $\Delta$  зростають до 1 % тільки при наближенні до температури структурної трансформації.

З метою кращої наочності, за даними табл. 1, побудовано графічну залежність зазначених термодинамічних параметрів від абсолютної температури (рис. 1).



**Рис. 1.** Порівняння температурних залежностей ізобарної теплоємності (верхні точки) та зміни ентальпії (нижні точки) із джерела [16] (кружечки чорного та синього контурів) з одержаними в даній роботі (кружечки червоного та коричневого контурів).

Як видно з рис. 1, відхилення до 0.5 % практично непомітне на відповідному графіку. Деяка розбіжність фіксується тільки при величині  $\Delta \sim 1$  % (0.8–1.2 %) та стає більш помітною при  $\Delta \sim 2$  % (>1.8 %). З метою порівняння також аналізували температурні залежності ізобарної теплоємності та зміни ентальпії для середньо- та високотемпературної модифікацій  $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$  (відповідно В- і А-фази). При цьому виявлено, що максимальні відхилення становлять 3.299 % при 1413 К (у точці переходу В- в А-фазу) та 4.197 % при 1631 К (найвищій температурі існування А-фази). Цікаво зауважити, що при 1631 К починається плавлення  $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$  і, згідно з [16], відбувається стрибок теплоємності – вона зростає більш як на 27 %. Така різка зміна не фіксується методом, використаним у даній роботі.

Враховуючи, що сучасні методики характеризуються похибкою в межах 1–3 % [23], визначення теплоємності  $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$  за допомогою методу Келлога-Кубашевського, принаймні до першого фазового переходу, можна вважати високоточним. З огляду на це, при встановленні термодинамічних параметрів  $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$  найвищою точністю (понад 97 %) повинен характеризуватися температурний інтервал 298.15-1023.00 К, для якого в даній роботі одержано нові результати. Зокрема, для проміжних температур із вказаного діапазону визначено величини  $C_p$  і  $H_T-H_{298}$ , яких немає в [16]. Крім того, подібно до [14], одержано відповідні значення для додаткових термодинамічних параметрів – зміни ентальпії  $S_T-S_{298}$  та приведеної енергії Гіббса  $\Phi_T$ , які також відсутні в літературних джерелах. Отримані величини представлено в табл. 2.

**Таблиця 2.** Одержані величини термодинамічних параметрів низькотемпературної С-фази пірофосфату кальцію  $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 

T, К	$C_p$ , Дж/(моль×К)	$H_T-H_{298}$ , кДж/моль	$S_T-S_{298}$ , Дж/(моль×К)	$\Phi_T$ , Дж/(моль×К)
320.00	195.753	4.188	13.552	0.464
340.00	202.339	8.170	25.622	1.593
360.00	208.090	12.276	37.353	3.253
380.00	213.178	16.490	48.743	5.348
420.00	221.850	25.196	70.520	10.530
440.00	225.610	29.671	80.929	13.495
460.00	229.074	34.218	91.035	16.648
480.00	232.290	38.832	100.853	19.953
520.00	238.124	48.243	119.681	26.906
540.00	240.800	53.033	128.719	30.510
560.00	243.346	57.874	137.523	34.177
580.00	245.778	62.766	146.105	37.888
620.00	250.361	72.690	162.649	45.407
640.00	252.534	77.719	170.632	49.196
660.00	254.642	82.791	178.436	52.995
680.00	256.690	87.904	186.068	56.797
720.00	260.638	98.251	200.853	64.393
740.00	262.547	103.483	208.020	68.178
760.00	264.419	108.753	215.047	71.951
780.00	266.258	114.060	221.939	75.708
820.00	269.848	124.783	235.344	83.170
840.00	271.606	130.197	241.868	86.872
860.00	273.341	135.647	248.280	90.551
880.00	275.055	141.131	254.583	94.207
920.00	278.431	152.201	266.885	101.449
940.00	280.095	157.786	272.891	105.034
960.00	281.744	163.404	278.805	108.593
980.00	283.381	169.056	284.631	112.125
1020.00	286.618	180.456	296.033	119.115

**Висновки**

Для пірофосфату кальцію  $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$  здійснено порівняння термодинамічних властивостей, одержаних методом Келлога-Кубашевського, з наведеними в літературних джерелах. Встановлено, що використаний метод у температурному інтервалі 298.15–1023.00 К характеризується високою точністю (понад 97 %). На цій підставі, для зазначеного діапазону температур, визначено додаткові термодинамічні параметри С-фази  $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ .

**Список використаних джерел**

1. Safronova T.V., Putlyaev V.I., Knot'ko A.V., Krut'ko V.K., Musskaya O.N., Vlasevich S.A.,

Vorob'eva N.A., Telitsin V.D. Calcium Phosphate Ceramic in the System  $\text{Ca}(\text{PO}_3)\text{--Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$  Based on Powder Mixtures Containing Calcium Hydrophosphate. *Glass and Ceramics*. 2018, 7-8, 279–286.

2. Livitska Ok., Strutynska N., Livitska Ol., Slobodyanik N. The alternative approach to the preparation of complex calcium phosphates and their characterization. *Functional Materials*. 2017, 24(3), 457–462.

3. Козьма А.А., Вашкеба Н.Б. Розрахунок структурної крихкості та пов'язаних із нею параметрів для цинк ортофосфату  $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ . *Міжнар. наук.-практ. конф. «Підсумки розвитку наукової думки: 2018»*. Івано-Франківськ, Україна. *Зб. наук. праць «ЛОГОС»*. 2018, Т. 4, С. 30–32.

4. Голуб Н.П., Голуб С.О., Козьма А.А., Глебена Г.Ф., Галушкой Й.В., Гомонай В.І., Баренблат І.О. Одержання складної манган-нікельфосфатної

- каталітичної системи та дослідження її деяких фізико-хімічних властивостей. *Наук. вісник Ужгородського у-ту. (Сер. Хімія)*. 2018, 2(40), 65–74.
5. Голуб Н.П., Голуб Є.О., Козьма А.А., Форос Н.М., Кіш Ю.Ю., Гомонай В.І. Диференційно-термічний аналіз складної каталітичної системи типу  $x\text{CrPO}_4 \cdot y\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$ . *Наук. вісник Ужгородського у-ту. Серія «Хімія»*. 2018, 2(40), 57–64.
6. Голуб Є.О., Голуб Н.П., Гомонай В.І., Козьма А.А., Кіш Ю.Ю., Густа С.І., Кузнецова А.О. ІЧ-спектроскопічний аналіз складних оксидних каталізаторів типу  $x\text{CrPO}_4 \cdot y\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$ . *Наук. вісник Ужгородського у-ту. (Сер. Хімія)*. 2018, 1(39), 77–82.
7. Голуб Є.О., Голуб Н.П., Гомонай В.І., Козьма А.А., Галушкay І.В., Форос Н.М., Глебена Г.Ф. Одержання складної каталітичної системи типу  $x\text{CrPO}_4 \cdot y\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$  та дослідження її кислотних властивостей поверхні. *Наук. вісник Ужгородського у-ту. (Сер. Хімія)*. 2018, 1(39), 71–76.
8. Golub N.P., Golub E.O., Kozma A.A., Gomonaj V.I. A study of complex aluminum-phosphates catalysts by method of infrared spectroscopy. *Internationalen wissenschaftlich-praktischen Konferenz «Aktuelle Themen im Kontext der Entwicklung der modernen Wissenschaften»*. Dresden, Bundesrepublik Deutschland. *Sammlung wissenschaftlicher Arbeiten «ΛΟΓΟΣ»*. 2019. В. 9. S. 104–106.
9. López-Gallego F., Yate L. Selective biomineralization of  $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$ -sponges triggered by His-tagged proteins: efficient heterogeneous biocatalysts for redox processes. *Chem. Commun.* 2015, 51(42), 8753–8756.
10. Changhoon Choi, Seung-Deok Seo, Hyun-Woo Shim, Mushtaq Ahmad Dar, In Sun Cho, Dong-Wan Kim. Facile synthesis and electroactivity of 3-D hierarchically superstructured cobalt orthophosphate for lithium-ion batteries. *J. Alloys Compd.* 2015, 652, 100–105.
11. Leitner J., Chuchvalec P., Sedmidubský D., Strejček A., Abrman P. Estimation of heat capacities of solid mixed oxides. *Thermochim. Acta.* 2002, 395(1–2), 27–46.
12. Козьма А.А., Переш Є.Ю., Барчій І.Є., Сабов М.Ю., Глух О.С., Цигика В.В. Температурна залежність теплоємності сполук  $\text{TlSb}(\text{Bi})\text{Se}_2$  і  $\text{Tl}_9\text{Sb}(\text{Bi})\text{Se}_6$ . *Наук. вісник Ужгородського у-ту. (Сер. Хімія)*. 2009, 2(22), 87–91.
13. Козьма А.А. Про хвильові числа валентних коливачів хімічних зв'язків метал–оксиген у неорганічних солях із оксоаніонами. *Наук. вісник Ужгородського у-ту. (Сер. Хімія)*. 2015, 1(33), 18–21.
14. Денисова Л.Т., Иртюго Л.А., Белецкий В.В., Белоусова Н.В., Денисов В.М. Теплоемность твердых растворов системы  $\text{Er}_2\text{Ge}_2\text{O}_7\text{--Er}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$  в области 350–1000 К. *Физика твердого тела*. 2019, 61(4), 660–663.
15. Констант З.А., Диндуне А.П. Фосфаты двухвалентных металлов. Рига: *Зинатне*, 1987. С. 371.
16. Barin I. (in collab. with Platzki G.). *Thermochemical Data of Pure Substances*. Weinheim: *VCH*, 3 ed., 1995. P. 1885.
17. Козьма А.А. Моделювання температурних залежностей термодинамічних властивостей ортофосфату двовалентного кобальту  $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$ . *IV Всеукраїнська науково-практична конференція молодих учених з міжнародною участю, присвячена 100-річчю Національної академії наук України (СПЕТФМНФ-2018)*. Суми, Україна. 2018, С. 26–28.
18. Козьма А.А. Оцінка енергії Гіббса ортофосфату двовалентного кобальту  $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$  в температурному інтервалі 298–1428 К. *IV Всеукраїнська науково-практична конференція «Актуальні проблеми науково-промислового комплексу регіонів»*. Рубіжне, Україна. 2018, С. 34–36.
19. Козьма А.А., Голуб Н.П., Голуб Є.О., Вашкеба Н.Б., Гомонай В.І. Температурні залежності термодинамічних властивостей кобальтфосфатного каталізатора. *Молодий вчений*. 2018, 5(57), 348–351.
20. Kozma A., Golub N., Golub E., Vashkeba N., Stehura V., Gomonaj V. Estimation of isobaric heat capacity of  $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$ . *Międzynarodowa naukowo-praktyczna konferencja «Naukowy i innowacyjny potencjał prezentacji»*. Opole, Polska. *Kolekcja prac naukowych «ΛΟΓΟΣ»*. 2018, Т. 6, S. 87–89.
21. Козьма А.А., Голуб Н.П., Голуб Є.О., Вашкеба Н.Б., Стегура В.В., Гомонай В.І. Термодинамічні властивості нікель (II) ортофосфату  $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$ . *Наук. вісник Ужгородського у-ту. (Сер. Хімія)*. 2018, 2(40), 52–56.
22. Козьма А.А., Голуб Н.П., Голуб Є.О., Вашкеба Н.Б., Гомонай В.І. Термодинамические функции  $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$  в изобарных условиях. *International Scientific and Technical Conference of Young Scientists (IMT-2019)*. Minsk, Republic of Belarus. 2019, P. 310–313.
23. Smith A.L., Griveau J.-C., Colineau E., Raison P.E., Konings R.J.M. Low temperature heat capacity of  $\alpha\text{-Na}_2\text{NpO}_4$ . *Thermochim. Acta.* 2015, 617, 129–135.

## THERMODYNAMIC PROPERTIES OF CALCIUM PYROPHOSPHATE $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ : COMPARISON OF DIFFERENT RESULTS AND OBTAINING OF NEW DATA

Vashkeba N.B., Kozma A.A., Golub N.P., Golub E.O., Gomonaj V.I.

*Uzhhorod National University, Pidhirna St., 46, 88000 Uzhhorod, Ukraine*

*e-mail: Anton\_Kozma@yahoo.com*

In this work the analysis of applicability of Kellog-Kubaschewski method is conducted for establishment of isobaric heat capacity  $C_p$  of calcium pyrophosphate  $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ . On the basis of the analytical data, for low temperature modification of  $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$  certainly there are new thermodynamic properties.

Divergence between the known results of isobaric heat capacity for the solid C-phase of calcium pyrophosphate  $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$  and got in this work is insignificant. In temperature range 298.15–600.00 K it does not exceed 1 %. With the increase of temperature of rejection  $\Delta$  grows and arrives at a maximal value 2.233 % in a phase transit point at 1023.00 K.

The values of other thermodynamic parameters, taken for comparison – change of enthalpy  $H_T - H_{298}$ , are characterized even less deviations from the known data. Value  $\Delta$  grow to 1 % only at approaching to the temperature of structural transformation.

With the purpose of comparison also took temperature dependences of isobaric heat capacity  $C_p$  and change of enthalpy for average and high temperature modifications of  $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$  (accordingly B- and A-phases). Thus is established that at 1413 K (to the transit point of B- in A-phase) of rejection arrives at 3.299 %, and at 1631 K (to the overhead point of existence of A-phase) – 4.197 %.

Interestingly to notice that at 1631 K begins melting of  $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$  and, in obedience to literary data, there is a jump of heat capacity is grows more than on 27 %. Such variation is not fixed a Kellog-Kubaschewski method, select in this work.

Taking into account, that the most exact modern methods are characterized an error within the limits of 1–3 %, determination of isobaric heat capacity of  $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$  after a select method, at least to the first phase transition, it is possible to consider high-fidelity. In this connection, by the greatest exactness at determination of thermodynamic parameters (over 97 %) guilty characterized temperature interval 298.15–1023.00 K for which new results are got in this work. In particular, certainly values of  $C_p$  and  $H_T - H_{298}$  for temperatures from the indicated range, but which are not resulted in literature. Are the proper values in addition, got for additional thermodynamic parameters – change of entropy  $S_T - S_{298}$  and reduced of Gibbs energy  $\Phi_T$ , what are not in literary sources.

**Keywords:** calcium pyrophosphate  $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ; thermodynamic properties; Kellog-Kubaschewski method.

### References

1. Safronova T.V., Putlyaev V.I., Knot'ko A.V., Krut'ko V.K., Musskaya O.N., Vlasevich S.A., Vorob'eva N.A., Telitsin V.D. Calcium Phosphate Ceramic in the System  $\text{Ca}(\text{PO}_3)\text{--Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$  Based on Powder Mixtures Containing Calcium Hydrophosphate. *Glass and Ceramics*. 2018, 7-8, 279–286.
2. Livitska Ok., Strutynska N., Livitska Ol., Slobodyanik N. The alternative approach to the preparation of complex calcium phosphates and their characterization. *Functional Materials*. 2017, 24(3), 457–462.
3. Kozma A.A., Vashkeba N.B. Rozrakhunok strukturnoi krykhhkosti ta poviazanykh iz neiu parametriv dlia tsynk ortofosfatu  $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ . *Mizhnar. nauk.-prakt. konf. «Pidsumky rozvytku naukovoi dumky: 2018»*. Ivano-Frankivsk, Ukraina. *Zb. nauk. prats «ΛΟΓΟΣ»*. 2018, 4, S. 30–32 (in Ukr.).
4. Golub E.O., Golub N.P., Kozma A.A., Hlebena H.F., Halushkay J.V., Gomonay V.I., Barenblat I.O. Synthesis of complex mangan-nickelphosphatic catalytic system and research of its different physical-chemical properties. *Scientific bulletin of the Uzhhorod University. Series “Chemistry”*. 2018, 2(40), 65–74 (in Ukr.).
5. Golub N.P., Golub E.O., Kozma A.A., Foros N.M., Kish Yu.Yu., Gomonay V.I. Differential and thermal analysis of complex catalytic system of type  $x\text{CrPO}_4 \times y\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$ . *Scientific bulletin of the Uzhhorod University. Series “Chemistry”*. 2018, 2(40), 57–64 (in Ukr.).

6. Golub E.O., Golub N.P., Gomonay V.I., Kozma A.A., Kish Yu.Yu., Gusta S.I., Kuznezova A.O. IR-spectroscopic analysis of composite oxidic catalysts of type  $x\text{CrPO}_4 \cdot y\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$ . *Scientific bulletin of the Uzhhorod University. Series "Chemistry"*. 2018, 1(39), 77–82 (in Ukr.).
7. Golub E.O., Golub N.P., Gomonay V.I., Kozma A.A., Halushkay J.V., Foros N.M., Hlebena H.F. Synthesis of complex catalytic system type  $x\text{CrPO}_4 \cdot y\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$  and research of its acid properties to surface. *Scientific bulletin of the Uzhhorod University. Series "Chemistry"*. 2018, 1(39), 71–76 (in Ukr.).
8. Golub N.P., Golub E.O., Kozma A.A., Gomonaj V.I. A study of complex aluminum-phosphates catalysts by method of infrared spectroscopy. *Internationalen wissenschaftlich-praktischen Konferenz «Aktuelle Themen im Kontext der Entwicklung der modernen Wissenschaften»*. Dresden, Bundesrepublik Deutschland. *Sammlung wissenschaftlicher Arbeiten «ΑΙΓΟΣ»*. 2019. B. 9. S. 104–106.
9. López-Gallego F., Yate L. Selective biomineralization of  $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$ -sponges triggered by His-tagged proteins: efficient heterogeneous biocatalysts for redox processes. *Chem. Commun.* 2015, 51(42), 8753–8756.
10. Changhoon Choi, Seung-Deok Seo, Hyun-Woo Shim, Mushtaq Ahmad Dar, In Sun Cho, Dong-Wan Kim. Facile synthesis and electroactivity of 3-D hierarchically superstructured cobalt orthophosphate for lithium-ion batteries. *J. Alloys Compd.* 2015, 652, 100–105.
11. Leitner J., Chuchvalec P., Sedmidubský D., Strejc A., Abrman P. Estimation of heat capacities of solid mixed oxides. *Thermochim. Acta.* 2002, 395(1–2), 27–46.
12. Kozma A.A., Peresh E.Yu., Barchij I.Y., Sabov M.Yu., Glukh O.S., Tsygyka V.V. Heat capacity of  $\text{TlSb}(\text{Bi})\text{Se}_2$  and  $\text{Tl}_9\text{Sb}(\text{Bi})\text{Se}_6$  compounds. *Scientific bulletin of the Uzhhorod University. Series "Chemistry"*. 2009, 2(22), 87–91. (in Ukr.).
13. Kozma A.A. About wave numbers of valence vibrations chemical bonds metal–oxygen in the inorganic salts oxygen–bearing in anions. *Scientific bulletin of the Uzhhorod University. Series "Chemistry"*. 2015, 1(33), 18–21 (in Ukr.).
14. Denisova L.T., Irtyugo L.A., Beletskiy V.V., Belousova N.V., Denisov V.M. Teploemkost tverdyih rastvorov sistemy  $\text{Er}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ – $\text{Er}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$  v oblasti 350–1000 K. *Fizika tverdogo tela.* 2019, 61(4), 660–663 (in Russ.).
15. Konstant Z.A., Dindune A.P. Fosfaty dvuhvalentnyih metallov. Riga: *Zinatne*, 1987. S. 371 (in Russ.)
16. Barin I. (in collab. with Platzki G.). Thermochemical Data of Pure Substances. Weinheim: *VCH*, 3 ed., 1995. P. 1885.
17. Kozma A.A. Modeliuvannya temperaturnykh zalezhnosti termodinamichnykh vlastyvosti ortofosfatu dvovalentnoho kobaltu  $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$ . *IV Vseukrainska naukovo-praktychna konferentsiia molodykh uchenykh z mizhnarodnoiu uchastiu, prysviachena 100-richchuu Natsionalnoi akademii nauk Ukrainy (SPETFMNF-2018)*. Sumy, Ukraina. 2018, S. 26–28 (in Ukr.).
18. Kozma A.A. Otsinka enerhii Hibbsa ortofosfatu dvovalentnoho kobaltu  $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$  v temperaturnomu intervali 298–1428 K. *IV Vseukrainska naukovo-praktychna konferentsiia «Aktualni problemy naukovo-promyslovoho kompleksu rehioniv»*. Rubizhne, Ukraina. 2018, S. 34–36 (in Ukr.).
19. Kozma A.A., Holub N.P., Holub Ye.O., Vashkeba N.B., Homonai V.I. Temperaturni zalezhnosti termodinamichnykh vlastyvosti kobaltfosfatnoho katalizatora. *Molody vchenyi.* 2018, 5(57), 348–351 (in Ukr.).
20. Kozma A., Golub N., Golub E., Vashkeba N., Stehura V., Gomonaj V. Estimation of isobaric heat capacity of  $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$ . *Międzynarodowa naukovo-praktyczna konferencja «Naukowy i innowacyjny potencjał prezentacji»*. Opole, Polska. *Kolekcja prac naukowych «ΑΙΓΟΣ»*. 2018, T. 6, S. 87–89.
21. Kozma A.A., Golub N.P., Golub E.O., Vashkeba N.B., Stehura V.V., Gomonaj V.I. Thermodynamic properties of nickel (ii) orthophosphate  $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$ . *Scientific bulletin of the Uzhhorod University. Series "Chemistry"*. 2018, 2(40), 52–56 (in Ukr.).
22. Kozma A.A., Golub N.P., Golub E.O., Vashkeba N.B., Gomonay V.I. Termodinamicheskie funktsii  $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$  v izobarnykh usloviyah. *International Scientific and Technical Conference of Young Scientists (IMT-2019)*. Minsk, Republic of Belarus. 2019, S. 310–313 (in Russ.).
23. Smith A.L., Griveau J.-C., Colineau E., Raison P.E., Konings R.J.M. Low temperature heat capacity of  $\alpha$ - $\text{Na}_2\text{NpO}_4$ . *Thermochim. Acta.* 2015, 617, 129–135.