

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА
НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 541.11

СИНТЕЗ, КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА
И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА $\text{CuSm}_2\text{Ge}_2\text{O}_8$

© 2021 г. Л. Т. Денисова^{a, *}, М. С. Молокеев^{a, b}, Ю. Ф. Каргин^c,
Л. А. Иртыго^a, Н. В. Белоусова^a, В. М. Денисов^a

^aСибирский федеральный университет, пр-т Свободный, 79, Красноярск, 660041 Россия

^bИнститут физики им. А.В. Киренского ФИЦ КНЦ СО РАН, Академгородок, 50, Красноярск, 660036 Россия

^cИнститут металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, Ленинский пр-т, 49, Москва, 119991 Россия

*e-mail: ldenisova@sfu-kras.ru

Поступила в редакцию 28.04.2021 г.

После доработки 08.06.2021 г.

Принята к публикации 28.06.2021 г.

Твердофазным методом с использованием в качестве компонентов CuO , Sm_2O_3 и GeO_2 выполнен синтез на воздухе при конечной температуре обжига 1273 К (200 ч) германата меди-самария состава $\text{CuSm}_2\text{Ge}_2\text{O}_8$ и определена его кристаллическая структура (пр. гр. Cm ; $a = 9.7592(2)$, $b = 15.2608(4)$, $c = 8.2502(2)$ Å, $\beta = 148.2566(8)^\circ$, $V = 646.46(3)$ Å³). На температурной зависимости молярной теплоемкости $C_p = f(T)$, измеренной в интервале температур 350–1000 К, установлено наличие экстремума с максимумом при $T_{\text{max}} = 498.5$ К, связанного с фазовым переходом. По экспериментальным данным рассчитаны термодинамические свойства.

Ключевые слова: германат меди-самария, кристаллическая структура, высокотемпературная теплоемкость, термодинамические функции

DOI: 10.31857/S0044457X21120023

ВВЕДЕНИЕ

При исследовании систем $\text{CuO}-\text{M}_2\text{O}_3-\text{ЭO}_2$ ($M = \text{Al}, \text{Ga}, \text{Fe}, \text{Cr}, \text{Bi}, \text{Y}; \text{Э} = \text{Si}, \text{Ge}$) при 1273 К установлено образование трех новых соединений: $\text{CuY}_2\text{Ge}_2\text{O}_8$, $\text{CuY}_2\text{Ge}_4\text{O}_{12}$ и $\text{CuY}_2\text{Si}_4\text{O}_{12}$ [1]. Позднее этими же авторами замещением Y на редкоземельные элементы (за исключением Ce и Lu) получены соединения $\text{CuR}_2\text{Ge}_2\text{O}_8$ ($R = \text{La}-\text{Yb}$) [2]. К настоящему времени они исследованы крайне мало. Имеются сведения об их оптических ($R = \text{Sm}-\text{Tm}, \text{Y}$ [3], $\text{CuNd}_2\text{Ge}_2\text{O}_8$ [4]) и магнитных свойствах ($\text{CuNd}_2\text{Ge}_2\text{O}_8$, $\text{CuY}_2\text{Ge}_2\text{O}_8$ и $\text{CuLa}_2\text{Ge}_2\text{O}_8$ [5], $\text{CuR}_2\text{Ge}_2\text{O}_8$ ($R = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}$) [6]). По данным [2], структура $\text{CuY}_2\text{Ge}_2\text{O}_8$ является моноклинной с возможными пр. гр. $C \frac{2}{m}$, Cm и $C2$. Существует мнение, что $\text{CuY}_2\text{Ge}_2\text{O}_8$, $\text{CuLa}_2\text{Ge}_2\text{O}_8$ [5] и $\text{CuR}_2\text{Ge}_2\text{O}_8$ ($R = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}$) [6] имеют пр. гр. $Im\bar{1}$. Согласно [2, 4–6], германаты РЗЭ одинакового состава $\text{CuR}_2\text{Ge}_2\text{O}_8$ и даже одни и те же соединения могут иметь разные пространственные группы (например, [2, 4] и [5, 6]). Теплофизические свойства германатов $\text{CuR}_2\text{Ge}_2\text{O}_8$ ограничены лишь данными по теплоемкости при очень низких температурах: до 15 К $\text{CuY}_2\text{Ge}_2\text{O}_8$ [5]

и до 20 К $\text{CuR}_2\text{Ge}_2\text{O}_8$ ($R = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}$) [6]. Диаграммы состояния систем $\text{CuO}-\text{R}_2\text{O}_3-\text{GeO}_2$ не построены. Для оптимизации условий синтеза и уточнения фазовых равновесий методами термодинамического моделирования необходимы сведения о термодинамических свойствах всех образующихся соединений в таких системах. Эти данные в литературе отсутствуют.

В связи с этим целью настоящей работы был синтез $\text{CuSm}_2\text{Ge}_2\text{O}_8$, определение его кристаллической структуры, измерение высокотемпературной теплоемкости и расчет термодинамических свойств.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Германат $\text{CuSm}_2\text{Ge}_2\text{O}_8$ получали твердофазным синтезом с использованием CuO (Alfa Aesar) – 99.9995%, Sm_2O_3 – 99.96% и GeO_2 – 99.999% в качестве исходных компонентов. Стехиометрические смеси предварительно прокаленных исходных оксидов перетирали в агатовой ступке и прессовали в форме таблеток. Зная, что при высоких температурах, при которых ведется твердофазный синтез, происходит частичное испарение оксида германия [7], синтез проводили в закрытых тиглях, как и в работе [8]. Количественный

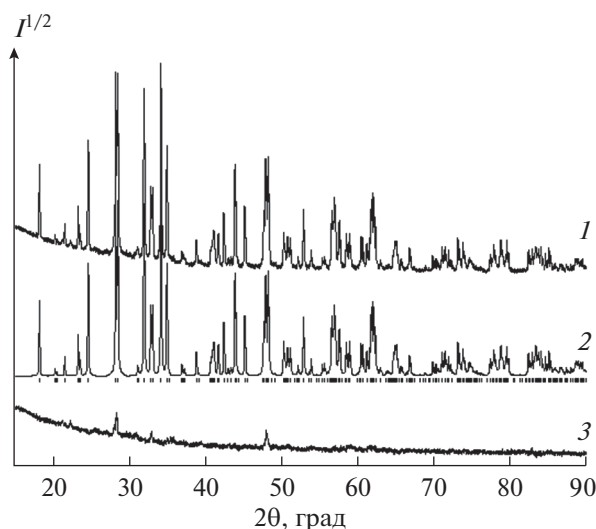


Рис. 1. Экспериментальный (1), расчетный (2) и разностный (3) профили рентгенограмм $\text{CuSm}_2\text{Ge}_2\text{O}_8$ (штрихи указывают расчетное положение рефлексов).

состав сложных оксидных соединений подтверждали с помощью атомно-эмиссионной спектроскопии на спектрометре с индуктивно связанной плазмой Optima 5300 DV фирмы Perkin Elmer. Спрессованные образцы последовательно обжигали на воздухе при 1223, 1248 (по 10 ч) и 1273 К (200 ч). Для увеличения глубины протекания твердофазной реакции через каждые 10 ч проводили перетираание спека с последующим прессо-

Таблица 1. Параметры элементарной ячейки $\text{CuSm}_2\text{Ge}_2\text{O}_8$

Состав	Настоящая работа	[2]
Пр. гр.	<i>Cm</i>	<i>Cm</i>
<i>a</i> , Å	9.7592(2)	9.675(1)
<i>c</i> , Å	15.2608(4)	15.259(1)
<i>b</i> , Å	8.2502(2)	8.25(1)
β , град	148.2566(8)	147.95(1)
<i>V</i> , Å ³	646.46(3)	
<i>Z</i>	4	4
2θ , град	10–105	
R_{wp} , %	5.17	
R_p , %	4.11	
R_{exp} , %	4.72	
R_B , %	0.79	
χ^2	1.07	

Примечание. *a*, *b*, *c*, β – параметры ячейки; *V* – объем ячейки; факторы недовольности: R_{wp} – весовой профильный, R_p – профильный, R_{exp} – ожидаемый, R_B – интегральный; χ^2 – качество подгонки.

ванием. Контроль фазового состава образцов осуществляли после каждой ступени синтеза соединения с использованием дифрактометра Bruker D8 Advance ($\text{CuK}\alpha$ -излучение) с линейным детектором Vantec. Установлено, что полученные образцы содержат следовое количество примеси в виде $\text{Sm}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$. Уточнение кристаллической структуры и определение параметров элементарной ячейки $\text{CuSm}_2\text{Ge}_2\text{O}_8$ проводили методом Ритвельда с помощью программы TOPAS 4.2 [9].

Дифференциальный термический анализ и измерение высокотемпературной теплоемкости $\text{CuSm}_2\text{Ge}_2\text{O}_8$ проводили на термоанализаторе STA 449 C Jupiter (Netzsch, Германия) в атмосфере воздуха. При этом для измерения теплоемкости использовали специальные держатели TG + DSC 6.226.1–72 + S и платиновые тигли с крышкой. Экспериментальные результаты обрабатывали с помощью пакета программ Netzsch Proteus Thermal Analysis. Математическую обработку данных проводили при помощи лицензионной программы Systat Sigma Plot 12. Методика экспериментов аналогична описанной в работах [10, 11]. Ошибка экспериментов не превышала 2%.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведена дифрактограмма полученного германата меди-самария. Почти все пики на рентгенограмме проиндексированы в моноклинной ячейке (пр. гр. *Cm*) с параметрами, близкими к таковым для $\text{CuNd}_2\text{Ge}_2\text{O}_8$ [4], поэтому структура этого кристалла была взята в качестве стартовой модели для уточнения, в которой позицию Nd заменили на ион Sm. Тепловые параметры всех атомов уточняли в изотропном приближении. Координаты *x*, *z* атома Ge2 не уточняли, это требуется для фиксации начала координат в группе *Cm*. Уточнение шло стабильно и привело к низким значениям *R*-факторов (табл. 1). Координаты атомов и основные длины связей в элементарной ячейке кристалла $\text{CuSm}_2\text{Ge}_2\text{O}_8$ представлены в табл. 2 и 3 соответственно.

Сравнение полученных нами параметров кристаллической структуры $\text{CuSm}_2\text{Ge}_2\text{O}_8$ с данными работы [2] показывает (табл. 1), что они в целом согласуются между собой.

Влияние температуры на теплоемкость $\text{CuSm}_2\text{Ge}_2\text{O}_8$ в интервале температур 350–1000 К иллюстрирует рис. 2. Из рисунка видно, что на кривой $C_p = f(T)$ имеется экстремум с $T_{\text{max}} = 498.5$ К ($\Delta H_{\text{фп}} = 506$ Дж/моль, $\Delta S_{\text{фп}} = 1$ Дж/(моль К)). Причиной его появления может быть термическая нестабильность соединения или фазовый переход. Данные о влиянии температуры на превращение $\text{Cu(II)} \rightarrow \text{Cu(I)}$ в соединении $\text{CuSm}_2\text{Ge}_2\text{O}_8$ в литературе отсутствуют. Имеются многочисленные сведения о фазовых равновеси-

ях и термодинамике систем Cu–O и CuO–Cu₂O [12–18]. В единственной работе [1] есть информация о термической стабильности изоформульно-го соединения CuY₂Ge₂O₈ в атмосфере аргона (разложение наблюдается начиная с $T = 1253$ К). В последней работе отмечено, что для многих оксидных соединений, содержащих в своем составе CuO, разложение в воздушной атмосфере начинается при температурах на 100–200 К выше, чем в атмосфере аргона. Поэтому можно принять, что наличие экстремума на кривой $C_p = f(T)$ не связано с нестабильностью CuSm₂Ge₂O₈. В пользу последнего свидетельствует проведенное нами гравиметрическое исследование этого соединения. В интервале температур 320–1000 К изменение массы образцов не зарегистрировано. На кривой дифференциального термического анализа CuSm₂Ge₂O₈ имеется очень маленький размытый экстремум в области от 472 до 518 К ($\Delta H = -0.15$ кДж/моль). Следует отметить, что аналогичные результаты получены для соединения CuLa₂Ge₂O₈ [2].

При исследовании влияния температуры на параметры элементарной ячейки CuLa₂Ge₂O₈ выявлен плавный переход моноклинной структуры в орторомбическую, который заканчивается при 548 К [2]. В указанной работе отмечено, что объемно-центрированная орторомбическая ячейка легко получается из гранецентрированной моноклинной ячейки, а возможные моноклинные пространственные группы являются подгруппами орторомбических. Не исключено, что аналогичная картина наблюдается и в нашем случае для CuSm₂Ge₂O₈.

С учетом близости структур CuSm₂Ge₂O₈ до и после перехода зависимость $C_p = f(T)$ в области исследованных температур (350–1000 К) описана уравнением Майера–Келли [19]:

$$C_p = a + bT - cT^{-2}, \quad (1)$$

которое для данного германата без учета фазового перехода имеет следующий вид (Дж/(моль К)):

$$C_p = (302.3 \pm 1.1) + (45.54 \pm 1.10) \times 10^{-3}T - (32.30 \pm 1.19) \times 10^5 T^{-2}. \quad (2)$$

Коэффициент корреляции для уравнения (2) равен 0.9973, максимальное отклонение экспериментальных точек от аппроксимирующей кривой – 0.96%.

С использованием полинома (2) и известных уравнений [20] для CuSm₂Ge₂O₈ рассчитаны его термодинамические свойства (табл. 4).

Поскольку имеющиеся в литературе сведения о теплоемкости CuSm₂Ge₂O₈ ограничены только температурами до 20 К [6], проведено сравнение наших результатов со значениями, рассчитанными

Таблица 2. Атомные координаты и изотропные тепловые параметры (\AA^2) кристалла CuSm₂Ge₂O₈

Атом	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>B</i> _{iso}
Sm1	0.479(13)	0.1199(6)	0.227(17)	0.2(3)
Sm2	0.488(14)	0.1199(6)	0.742(18)	0.2(3)
Ge1	0.427(7)	0.5	0.431(9)	0.2(12)
Ge2	0.509	0.5	0.0106	0.2(12)
Ge3	0.490(13)	0.290(2)	0.504(19)	0.2(7)
Cu1	0.494(14)	0.292(3)	0.962(18)	0.2(10)
O1	0.21(3)	0.5	0.05(4)	0.3(5)
O2	0.21(3)	0	0.38(4)	0.3(5)
O3	0.23(4)	0	0.06(5)	0.3(5)
O4	0.22(4)	0.5	0.39(5)	0.3(5)
O5	0.14(3)	0.091(8)	0.63(3)	0.3(5)
O6	0.15(3)	0.330(9)	0.16(3)	0.3(5)
O7	0.31(3)	0.404(8)	0.80(3)	0.3(5)
O8	0.32(3)	0.170(10)	0.34(4)	0.3(5)
O9	0.19(2)	0.237(5)	0.52(3)	0.3(5)
O10	0.160(17)	0.236(4)	0.85(2)	0.3(5)

Таблица 3. Основные длины связей в структуре CuSm₂Ge₂O₈

Связь	<i>d</i> , \AA	Связь	<i>d</i> , \AA
Sm1–O3	2.34(8)	Ge1–O4	1.74(5)
Sm1–O4 ⁱ	2.30(7)	Ge1–O5 ^{vi}	1.77(12)
Sm1–O5 ⁱⁱ	2.77(14)	Ge2–O2 ^{vi}	1.72(16)
Sm1–O6 ⁱⁱⁱ	2.29(9)	Ge2–O3 ^{vi}	1.82(5)
Sm1–O7 ⁱⁱⁱ	2.63(14)	Ge2–O7 ⁱⁱ	1.79(12)
Sm1–O8	2.51(6)	Ge3–O5 ⁱⁱⁱ	1.98(13)
Sm1–O9 ⁱⁱⁱ	2.53(10)	Ge3–O6	1.85(14)
Sm1–O10 ⁱⁱ	2.46(9)	Ge3–O8	2.03(16)
Sm1–O1 ^{iv}	2.27(11)	Ge3–O9 ⁱⁱⁱ	1.89(3)
Sm2–O2	2.42(12)	Ge3–O10 ⁱⁱⁱ	1.73(11)
Sm2–O5	2.69(9)	Cu1–O6 ^v	2.05(15)
Sm2–O6 ^v	2.39(13)	Cu1–O7	1.96(13)
Sm2–O7 ⁱⁱⁱ	2.77(9)	Cu1–O8 ^v	1.82(18)
Sm2–O8	2.24(16)	Cu1–O9	2.10(14)
Sm2–O9	2.44(8)	Cu1–O10	2.66(4)
Sm2–O10 ⁱⁱⁱ	2.43(6)	Cu1–O10 ⁱⁱⁱ	2.49(4)
Ge1–O1	1.74(17)		

Примечание. Элементы симметрии: (i) $x + 1/2, y - 1/2, z$; (ii) $x, y, z - 1$; (iii) $x + 1/2, -y + 1/2, z$; (iv) $x + 1/2, y - 1/2, z + 1$; (v) $x + 1/2, -y + 1/2, z + 1$; (vi) $x + 1/2, y + 1/2, z$.

ми по различным моделям: Неймана–Коппа (НК) [21, 22] (в этом случае учтены два варианта: расчет с использованием данных по теплоемкости оксидов CuO, Sm₂O₃, GeO₂ [21] (НК₁) или

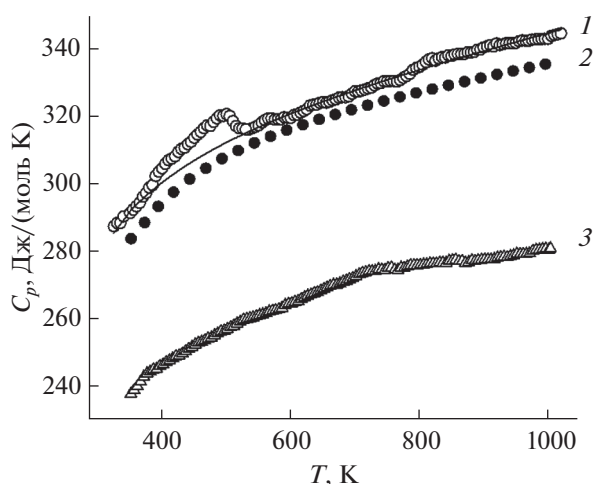


Рис. 2. Влияние температуры на молярную теплоемкость $\text{CuSm}_2\text{Ge}_2\text{O}_8$ (1, 2) и $\text{Sm}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ (3); 1 – экспериментальные (линия – аппроксимирующая кривая), 2 – расчетные данные.

CuO [21] и $\text{Sm}_2\text{Ge}_2\text{O}_8$ [23] (НК₂)), инкрементный метод Кумока (ИМК) [24], групповых вкладов (ГВ) [25], Келлога (Кел) [26]. Согласно результатам, обобщенным в табл. 5, лучшее согласие с экспериментом дает метод Кумока.

Отметим, что модели НК, ИМК и Кел подробно описаны в монографиях [26–28]. В то же время метод групповых вкладов [25] не так часто используется на практике. Он основан на использовании уравнения:

$$C_p = a + bT + cT^{-2} + dT^2, \quad (3)$$

коэффициенты a , b , c и d для конкретного соединения находят путем суммирования ионных вкладов составляющих ионов, образующих это соединение (значения коэффициентов a , b , c и d для ионов приведены в работе [25]). Анализ метода ГВ, предложенный для прогнозирования теплоемкости твердых оксидов [25], выполнен авторами [29]. Установлено, что для 113 оксидов средняя ошибка расчета C_p при 298 К равна 4.8%, а максимальная погрешность – 26.3%. На основании этого анализа в [29] сделано заключение, что метод групповых вкладов не всегда дает надежное прогнозирование температурной зависимости теплоемкости оксидов. Следует отметить, что метод ГВ может быть использован для расчета $C_p = f(T)$ сложных оксидов, когда другая дополнительная информация отсутствует.

На рис. 2 приведена зависимость $C_p = f(T)$ для $\text{Sm}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ [23]. Можно отметить, что в этом случае значения молярной теплоемкости меньше таковых для $\text{CuSm}_2\text{Ge}_2\text{O}_8$. Используя данные по температурной зависимости теплоемкости CuO [30] и $\text{Sm}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ [23], мы рассчитали $C_p = f(T)$ для $\text{CuSm}_2\text{Ge}_2\text{O}_8$ (рис. 2, кривая 2). Полученные значения близки к экспериментальным, за исключением области экстремума, обусловленного фазовым превращением. Последнее можно было ожидать априори, так как на кривых $C_p = f(T)$ для CuO и $\text{Sm}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ экстремумы отсутствуют.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Синтезировано сложное оксидное соединение $\text{CuSm}_2\text{Ge}_2\text{O}_8$ и определена его кристаллическая

Таблица 4. Сглаженные значения теплоемкости и термодинамические свойства $\text{CuSm}_2\text{Ge}_2\text{O}_8$

T , К	C_p , Дж/(моль К)	$H^\circ(T) - H^\circ(350 \text{ К})$, кДж/моль	$S^\circ(T) - S^\circ(350)$, Дж/(моль К)	$-\Delta G/T^*$, Дж/(моль К)
350	291.9	–	–	–
400	300.0	14.82	39.55	2.50
450	306.8	30.00	75.32	8.65
500	312.1	45.48	107.9	16.94
550	316.6	61.20	137.9	26.63
600	320.6	77.14	165.6	37.03
650	324.2	93.26	191.4	47.92
700	327.5	109.6	215.6	59.03
750	330.7	126.0	238.3	70.30
800	333.6	142.6	259.7	81.45
850	336.5	159.4	280.0	92.47
900	339.2	176.3	299.3	103.1
950	341.9	193.3	317.8	114.3
1000	344.5	210.5	335.4	123.9

* $\Delta G/T = [H^\circ(T) - H^\circ(350 \text{ К})]/T - [S^\circ(T) - S^\circ(350)]$.

Таблица 5. Сопоставление полученных данных по теплоемкости $\text{CuSm}_2\text{Ge}_2\text{O}_8$ при 298 К (уравнение (2)) с рассчитанными значениями (Дж/(моль К))

Ур. (2)	НК ₁	Δ, %	НК ₂	Δ, %	ИМК	Δ, %	ГВ	Δ, %	Кел	Δ, %
279.5	262.0	-6.2	264.0	-5.5	273.4	-2.2	265.9	-4.9	262.5	-6.1

структура. Исследовано влияние температуры в интервале 350–1000 К на молярную теплоемкость германата меди-самария. На температурной зависимости молярной теплоемкости $C_p = f(T)$ установлено наличие экстремума с максимумом при $T_{\text{max}} = 498.5$ К, связанного с фазовым переходом. По экспериментальным данным рассчитаны основные термодинамические функции (зависимости энтропии, приращения энтальпии и энергии Гиббса от температуры) германата меди-самария.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы выражают благодарность Красноярскому региональному центру коллективного пользования ФИЦ КНЦ СО РАН. Работа выполнена при частичной финансовой поддержке в рамках государственного задания на науку ФГАОУ ВО «Сибирский федеральный университет», номер проекта FSRZ-2020-0013.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Lambert U., Eysel W. // Powder Diff. 1986. V. 1. № 2. P. 45.
- Lambert U., Eysel W. // Powder Diff. 1986. V. 1. № 3. P. 256.
- Baran E.J., Cascales C. // J. Raman Spectrosc. 1999. V. 30. P. 77.
- Campa J.A., Gutiérrez-Puebla E., Monge M.A. et al. // J. Solid State Chem. 1995. V. 120. P. 254.
- Cho H., Kratochvilova M., Sim H. et al. // Phys. Rev. B. 2017. V. 95. P. 144404-1. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.95.144404>
- Cho H., Kratochvilova M., Lee N. et al. // Phys. Rev. B. 2017. V. 96. P. 224427-1. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.96.224427>
- Becker U.W., Felsche J. // J. Less-Common. Metals. 1987. V. 128. P. 269.
- Денисова Л.Т., Каргин Ю.Ф., Иртыго Л.А. и др. // Журн. неорганической химии. 2020. Т. 65. № 5. С. 581. [Denisova L.T., Kargin Yu.F., Irtyugo L.A. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. № 5. P. 631.] <https://doi.org/10.1134/S0036023620050071>
- Brucker AXS TOPAS V4: General profile and structure analysis software for powder diffraction data. User's Manual. Bruker AXS, Karlsruhe, Germany, 2008.
- Денисова Л.Т., Иртыго Л.А., Белоусова Н.В. и др. // Журн. физ. химии. 2019. Т. 93. № 3. С. 476. [Denisova L.T., Irtyugo L.A., Belousova N.V. et al. // Russ. J. Phys. Chem. A. 2019. V. 93. № 3. P. 598.] <https://doi.org/10.1134/S003602441903004X> <https://doi.org/10.1134/S004445371903004X>
- Денисова Л.Т., Иртыго Л.А., Каргин Ю.Ф. и др. // Неорганические материалы. 2017. Т. 53. № 1. С. 71. [Denisova L.T., Irtyugo L.A., Beletskii V.V. et al. // Inorg. Mater. 2017. V. 53. № 1. P. 93.] <https://doi.org/10.1134/S0020168517010046> <https://doi.org/10.7868/S0002337X17010043>
- Lubu A. // J. Thermal. Analysis. 1970. V. 2. P. 445.
- Hallstedt B., Risold D., Gauckler L.J. // J. Phase Equilibria. 1994. V. 15. № 5. P. 483.
- Мусеев Г.К., Ватолин Н.А. // Журн. физ. химии. 1998. Т. 72. № 9. С. 1554.
- Kosenko A.V., Emelchenko G.A. // J. Phase Equilibria. 2001. V. 22. P. 12. <https://doi.org/10.1007/s11669-001-0050-x>
- Buch A.A., Shkuratov V.Ya., Kuz'menko A.B. et al. // Crystallogr. Rep. 2002. V. 47. № 2. P. 335. <https://doi.org/10.1134/1.1466514>
- Hallstedt B., Gauckler L.J. // Calphad: Comput. Phase Diagram. Thermochem. 2003. V. 27. P. 177. [https://doi.org/10.1016/S0364-5916\(03\)00050-6](https://doi.org/10.1016/S0364-5916(03)00050-6)
- Schramm L., Behr G., Löser W. et al. // J. Phase Equilib. Diff. 2005. V. 26. № 6. P. 605. <https://doi.org/10.1007/s11669-005-0005-8>
- Maier C.G., Kelley K.K. // J. Am. Chem. Soc. 1932. V. 54. № 8. P. 3243. <https://doi.org/10.1021/ja01347a029>
- Чудненко К.В. Термодинамическое моделирование в геохимии: теория, алгоритмы, программное обеспечение, приложения. Новосибирск: Академическое изд-во «Гео», 2010. 287 с.
- Leitner J., Chuchvalec P., Sedmidubský D. et al. // Thermochim. Acta. 2003. V. 395. P. 27. [https://doi.org/10.1016/S0040-6031\(02\)00176-6](https://doi.org/10.1016/S0040-6031(02)00176-6)
- Leitner J., Voňka P., Sedmidubský D. et al. // Thermochim. Acta. 2010. V. 497. P. 7. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2009.08.002>
- Денисова Л.Т., Иртыго Л.А., Каргин Ю.Ф. и др. // Неорганические материалы. 2018. Т. 54. № 2. С. 193. [Denisova L.T., Irtyugo L.A., Beletskii V.V. et al. // Inorg. Mater. 2018. V. 54. № 2. P. 167.]

- <https://doi.org/10.1134/S0020168518020048>
<https://doi.org/10.7868/S0002337X18020100>
24. *Кумок В.Н.* Прямые и обратные задачи химической термодинамики. Новосибирск: Наука, 1987. 108 с.
 25. *Mostafa A.T.M.G., Eakman J.M., Montoya M.M. et al.* // *Ind. Eng. Chem. Res.* 1996. V. 35. P. 343.
<https://doi.org/10.1021/ie9501485>
 26. *Кубашевский О., Олкок С.Б.* Металлургическая термохимия. М.: Металлургия, 1982. 392 с.
 27. *Морачевский А.Г., Сладков И.Б., Фирсова Е.Г.* Термодинамические расчеты в химии и металлургии. СПб.: Лань, 2018. 2018 с.
 28. *Моисеев Г.К., Ватолин Н.А., Маршук Л.А. и др.* Температурные зависимости приведенной энергии Гиббса некоторых неорганических веществ (альтернативный банк данных АСТРА. OWN). Екатеринбург: УрО РАН, 1987. 230 с.
 29. *Leitner J., Sedmidubský D., Chuchvalec P.* // *Ceramics – Silikáty.* 2002. V. 46. № 1. P. 29.
 30. *Leitner J., Sedmidubský D., Doušova B. et al.* // *Thermochim. Acta.* 2000. V. 348. P. 49.
[https://doi.org/10.1016/S0040-6031\(00\)00352-X](https://doi.org/10.1016/S0040-6031(00)00352-X)