

ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ  
ИССЛЕДОВАНИЯ

УДК 536.36

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ  
СВОЙСТВА ТИТАНАТА  $\text{ErGaTi}_2\text{O}_7$

© 2021 г. Л. Т. Денисова<sup>a, \*</sup>, М. С. Молокеев<sup>a, b</sup>, В. В. Рябов<sup>c</sup>, Ю. Ф. Каргин<sup>d</sup>,  
Л. Г. Чумилина<sup>a</sup>, В. М. Денисов<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Сибирский федеральный университет, пр-т Свободный, 79, Красноярск, 660041 Россия

<sup>b</sup>Институт физики им. А.В. Киренского ФИЦ КНЦ СО РАН, Академгородок, 50, Красноярск, 660036 Россия

<sup>c</sup>Институт металлургии УрО РАН, ул. Амундсена, 101, Екатеринбург, 620016 Россия

<sup>d</sup>Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, Ленинский пр-т, 49, Москва, 119991 Россия

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

Поступила в редакцию 21.10.2020 г.

После доработки 23.11.2020 г.

Принята к публикации 30.11.2020 г.

Титанат эрбия-галлия получен твердофазным методом путем последовательного обжига исходных оксидов в воздушной атмосфере при температурах 1273 и 1573 К. С помощью полнопрофильного анализа рентгенограммы полученного порошкообразного образца определена кристаллическая структура  $\text{ErGaTi}_2\text{O}_7$ : пр. гр. *Rcnb*;  $a = 9.77326(15)$ ,  $b = 13.5170(2)$ ,  $c = 7.33189(11)$  Å,  $V = 918.58(3)$  Å<sup>3</sup>,  $\rho = 6.10$  г/см<sup>3</sup>. Методом дифференциальной сканирующей калориметрии измерена высокотемпературная теплоемкость титаната эрбия-галлия в интервале температур 320–1000 К. На основе этих данных рассчитаны основные термодинамические функции  $\text{ErGaTi}_2\text{O}_7$ .

**Ключевые слова:** титанат эрбия-галлия, твердофазный синтез, кристаллическая структура, высокотемпературная теплоемкость, термодинамические функции

**DOI:** 10.31857/S0044457X21040085

ВВЕДЕНИЕ

Титанаты редкоземельных элементов  $\text{R}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  ( $\text{R} = \text{PЗЭ}$ ) длительное время привлекают внимание исследователей [1–7], что обусловлено возможностями их практического применения. Тем не менее многие свойства указанных соединений исследованы недостаточно, особенно это относится к сложным титанатам редкоземельных элементов  $(\text{R}'_x\text{R}''_{1-x})\text{Ti}_2\text{O}_7$ , ( $\text{R}', \text{R}'' = \text{PЗЭ}$ ) [8, 9] и  $\text{RMTi}_2\text{O}_7$  ( $\text{R} = \text{Sm-Lu}, \text{Y}; \text{M} = \text{Ga}, \text{Fe}$ ) [10]). Так, например, в последней работе сообщается о получении всех указанных соединений, в то время как кристаллическая структура определена только для одного из них –  $\text{GdGaTi}_2\text{O}_7$ . Диаграммы состояния систем  $\text{R}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3(\text{Fe}_2\text{O}_3)\text{-TiO}_2$  полностью не построены. Для уточнения фазовых отношений в таких системах методами термодинамического моделирования требуются надежные данные о свойствах образующихся оксидных соединений.

В настоящем сообщении приведены данные о кристаллической структуре титаната  $\text{ErGaTi}_2\text{O}_7$  и его теплофизических свойствах (теплоемкость и основные термодинамические функции) в интервале температур 320–1000 К.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

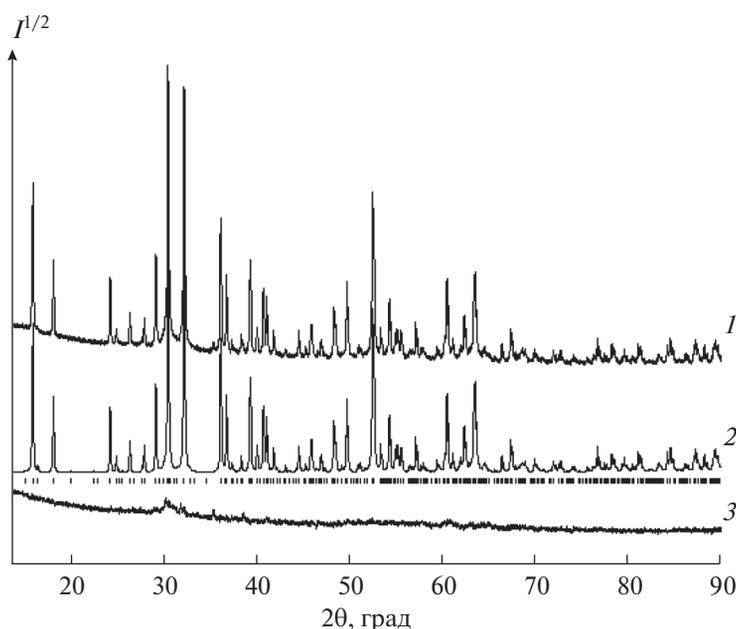
Оксидное соединение  $\text{ErGaTi}_2\text{O}_7$  получали из  $\text{Er}_2\text{O}_3$  (х. ч.),  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  и  $\text{TiO}_2$  (ос. ч.) с помощью твердофазных реакций. Методика синтеза описана ранее [11]. Для контроля состава образцов использовали рентгенофазовый анализ (дифрактометр D8 Advance фирмы Bruker; линейный детектор Vantec;  $\text{CuK}_\alpha$ -излучение). Условия проведения дифракционного эксперимента аналогичны приведенным в [11].

Для измерения теплоемкости  $\text{ErGaTi}_2\text{O}_7$  использовали метод дифференциальной сканирующей калориметрии (STA 449 C Jupiter). Особенности проведения экспериментов описаны нами в работах [11–14].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Дифрактограмма синтезированного поликристаллического  $\text{ErGaTi}_2\text{O}_7$  при комнатной температуре представлена на рис. 1.

Все рефлексы экспериментальной рентгенограммы проиндексированы в ромбической ячейке (пр. гр. *Rcnb*) с параметрами, близкими к значениям для  $\text{GdGaTi}_2\text{O}_7$  [10] (уточнение проведено



**Рис. 1.** Дифрактограмма  $\text{ErGaTi}_2\text{O}_7$  при комнатной температуре. Экспериментальный (1), расчетный (2) и разностный (3) профили рентгенограмм после уточнения методом Ритвельда; штрихи указывают расчетные положение рефлексов.

методом Ритвельда в программе TOPAS 4.2 [15]). При этом ион Gd был заменен на ион Er. Согласно [10], в структуре  $\text{GdGaTi}_2\text{O}_7$  один ион Ga разупорядочен по двум позициям:  $4c$  (Ga) и  $8d$  (Gai) с заселенностями позиций 0.78 и 0.11 соответственно. Мы использовали уточнение структуры по порошку, которое является менее точным, поэтому указанные заселенности были зафиксированы.

**Таблица 1.** Параметры элементарной ячейки  $\text{ErGaTi}_2\text{O}_7$  и  $\text{GdGaTi}_2\text{O}_7$

Параметр	$\text{ErGaTi}_2\text{O}_7$ (наши данные)	$\text{GdGaTi}_2\text{O}_7$ [10]
Пр. гр.	<i>Pcnb</i>	<i>Pcnb</i>
$a, \text{Å}$	9.77321(15)	9.7804(3)
$b, \text{Å}$	13.5170(2)	13.605(1)
$c, \text{Å}$	7.33189(11)	7.4186(2)
$V, \text{Å}^3$	968.58(3)	987.16
$\rho, \text{г/см}^3$	6.10	5.848
$R_{wp}, \%$	3.97	
$R_p, \%$	3.02	
$R_B, \%$	0.81	
$\chi^2$	1.62	

Примечание.  $a, b, c, \beta$  – параметры ячейки;  $V$  – объем ячейки;  $\rho$  – рассчитанная плотность; факторы недовосточности:  $R_{wp}$  – весовой профильный;  $R_p$  – профильный;  $R_B$  – интегральный;  $\chi^2$  – качество подгонки.

Принимали также во внимание, что в исходной модели  $\text{GdGaTi}_2\text{O}_7$  три позиции в независимой части ячейки заселены Ti/Ga. Это разупорядочение не включает в себя разупорядочения по нескольким позициям, как для случая Ga/Gai. Для повышения стабильности при уточнении заселенности позиций Ti/Ga на сумму количества ионов Ti и Ga в ячейке наложено ограничение в виде линейных уравнений. Полученные результаты приведены в табл. 1–3. Линейная зависимость объема элементарной ячейки для соединений  $\text{RGaTi}_2\text{O}_7$  ( $R = \text{Eu, Gd, Dy, Er, Lu}$ ) от радиуса редкоземельных ионов (рис. 2) подтверждает, по-видимому, что предполагаемый химический состав близок к теоретическому. Значения объемов элементарных ячеек для этих соединений получены нами, а величины ионных радиусов редкоземельных ионов взяты из работы [16].

Полученные экспериментальные результаты по изучению высокотемпературной теплоемкости титаната эрбия-галлия (рис. 3) показывают, что значения  $C_p$  при изменении температуры от 320 до 1000 К увеличиваются. Для описания зависимости  $C_p = f(T)$  использовано уравнение Майера–Келли [17]:

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

В нашем случае оно принимает следующий вид (коэффициент корреляции равен 0.9990, а максимальное отклонение экспериментальных точек от сглаживающей кривой – 0.65%):

**Таблица 2.** Координаты атомов и изотропные тепловые параметры ( $B_{\text{iso}}$ ) структуры  $\text{ErGaTi}_2\text{O}_7$ 

Атом	$x$	$y$	$z$	$B_{\text{iso}}, \text{Å}^2$	$O_{\text{cc}}$
Er	0.2451(5)	0.13430(14)	0.0025(10)	0.43(12)	1
Ti1	0.2535(14)	0.3861(4)	0.499(3)	1.00(17)	0.856(16)
Ga1	0.2535(14)	0.3861(4)	0.499(3)	1.00(17)	0.144(16)
Ti2	0.5	0.25	0.251(2)	1.0(4)	0.727(56)
Ga2	0.5	0.25	0.251(2)	1.0(4)	0.273(56)
Ti3	0.0047(1)	0.4873(5)	0.2533(15)	1.0(3)	0.781(32)
Ga3	9.0047(10)	0.4873(5)	0.2533(15)	1.0(3)	0.219(32)
Ga	0	0.25	0.3348(15)	2.1(3)	0.78
Gai	0.049(5)	0.290(4)	0.158(7)	2.1(3)	0.11
O1	0.1616(12)	0.3934(12)	0.236(4)	0.5(19)	1
O2	0.399(2)	0.1142(17)	0.257(4)	0.5(19)	1
O3	0.101(2)	0.1540(10)	0.238(5)	0.5(19)	1
O4	0.374(4)	0.282(3)	0.443(4)	0.5(19)	1
O5	0.367(3)	0.282(3)	0.055(4)	0.5(19)	1
O6	0.363(3)	0.494(3)	0.435(4)	0.5(19)	1
O7	0.381(3)	0.489(3)	0.063(4)	0.5(19)	1

$$C_p = (255.85 \pm 0.43) + (30.9 \pm 0.5) \times 10^{-3} T - (39.11 \pm 0.42) \times 10^5 T^{-2}. \quad (2)$$

Из-за отсутствия других данных по теплоемкости  $\text{ErGaTi}_2\text{O}_7$  сравнение проведено с  $\text{Er}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  [18] (рис. 3). Для титаната эрбия и титаната эрбия-галлия наблюдаются разные зависимости  $C_p = f(T)$ . При низких температурах значения  $C_p$  для замещенного титаната ниже, а при высоких – выше, чем для  $\text{Er}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ . Следует отметить, что замещение части эрбия на галлий приводит к изменению кристаллической структуры титаната (пр. гр.  $Fd3m \rightarrow$  пр. гр.  $Pcnb$ ). Таким образом, замещение половины атомов эрбия на галлий приводит к образованию соединения  $\text{ErGaTi}_2\text{O}_7$  с новыми индивидуальными физико-химическими свойствами. Это приводит к различию как в абсолютных значениях  $C_p$ , так и к различным зависимостям  $C_p = f(T)$ .

Значения  $C_{p,298}$ , найденные по уравнению (2), можно сравнить с величинами, рассчитанными с помощью различных модельных представлений, а именно: аддитивным методом Неймана–Коппа (НК) [19, 20], инкрементным методом Кумока (ИМК) [21] и методом групповых вкладов (МГВ) [22] (для расчета методом Л.И. Ивановой [23] необходимы данные по температуре плавления  $\text{ErGaTi}_2\text{O}_7$ , которые в литературе отсутствуют) (табл. 4). Установлено, что лучшее согласие с экспериментом дает инкрементный метод Кумока. Необходимые значения теплоемкости простых оксидов ( $\text{Er}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  и  $\text{TiO}_2$ ) при 298 К для расчетов методом НК взяты из работы [19].

Метод групповых вкладов [22] позволяет прогнозировать температурную зависимость теплоемкости неорганических веществ. В этом методе коэффициенты температурной зависимости

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

для конкретного соединения находятся путем суммирования ионных вкладов составляющих ионов, образующих это соединение (в [22] приве-

**Таблица 3.** Основные длины связей в структуре  $\text{ErGaTi}_2\text{O}_7$ 

Связь	$d, \text{Å}$	Связь	$d, \text{Å}$
Er–O2	2.41(3)	Ga–O3	1.78(2)
Er–O2 <sup>i</sup>	2.31(3)	Ga–O5 <sup>iv</sup>	2.12(3)
Er–O3	2.24(3)	Gai–O1	1.87(6)
Er–O3 <sup>i</sup>	2.47(3)	Gai–O3	2.00(6)
Er–O4 <sup>i</sup>	2.35(4)	Gai–O3 <sup>vi</sup>	1.75(6)
Er–O5	2.35(4)	Gai–O4 <sup>i</sup>	1.76(6)
Er–O6 <sup>ii</sup>	2.22(3)	(Ti2/Ga2)–O2	2.08(2)
Er–O7 <sup>iii</sup>	2.42(3)	(Ti2/Ga2)–O4	1.92(4)
(Ti1/Ga1)–O1	2.13(4)	(Ti2/Ga2)–O5	1.99(3)
(Ti1/Ga1)–O1 <sup>iv</sup>	1.92(4)	(Ti3/Ga3)–O1	1.995(16)
(Ti1/Ga1)–O4	1.88(4)	(Ti3/Ga3)–O2 <sup>v</sup>	1.96(2)
(Ti1/Ga1)–O5 <sup>iv</sup>	1.88(4)	(Ti3/Ga3)–O3 <sup>vi</sup>	2.176(18)
(Ti1/Ga1)–O6	1.87(3)	(Ti3/Ga3)–O6 <sup>vii</sup>	1.97(3)
(Ti1/Ga1)–O7 <sup>iv</sup>	1.97(3)	(Ti3/Ga3)–O7 <sup>vii</sup>	1.84(3)

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

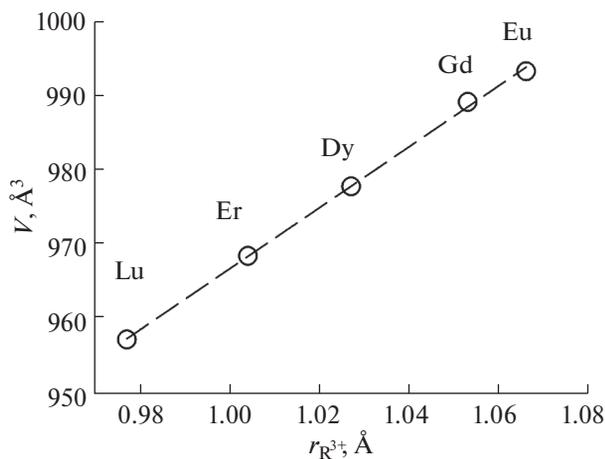


Рис. 2. Зависимость объема элементарной ячейки для соединений  $R\text{GaTi}_2\text{O}_7$  ( $R = \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Er}, \text{Lu}$ ) от радиуса редкоземельных ионов.

дены табличные значения). С помощью этого метода нами рассчитаны температурные зависимости теплоемкости титанатов  $\text{ErGaTi}_2\text{O}_7$  и  $\text{Er}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  (рис. 3). Для  $\text{ErGaTi}_2\text{O}_7$  рассчитанные значения практически совпадают с экспериментальными величинами во всей области исследованных температур. В то же время для  $\text{Er}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  рассчитанные значения  $C_p$  несколько больше экспериментальных величин (рис. 3), хотя зависимости  $C_p = f(T)$  симбатны.

Анализ метода групповых вкладов, предложенный в [22] для прогнозирования теплоемкости твердых оксидов, проведен авторами работы [24]. Расчет  $C_{p,298}$  для 113 оксидов показал, что средняя ошибка равна 4.3%, а максимальная погрешность – 26.3%. Отмечено, что этот метод не в состоянии различать структурные модификации. Кроме того, расчет теплоемкости на примере  $\text{CaO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{ThO}_2$  в интервале температур 300–2400 К показал, что при высоких температурах наблюдается снижение  $C_p$ . Последнее было связано с большим отрицательным значением коэффициента  $d$  из уравнения (3). Из общего числа (129) анализируемых катионов отрицательный вклад коэффициента  $d$  наблюдался в 25 случаях. На основании проведенного анализа авторы работы [24] заключили, что метод групповых вкладов [22] не всегда обеспечивает надежное прогно-

Таблица 4. Сравнение экспериментальных значений теплоемкости при 298 К с рассчитанными по модельным представлениям величинами для  $\text{ErGaTi}_2\text{O}_7$  (Дж/моль К)

$C_p$ (2)	НК	$\Delta$ , %	ИМК	$\Delta$ , %	МГВ	$\Delta$ , %
221.0	211.4	-4.3	218.6	-1.1	228.0	+3.2

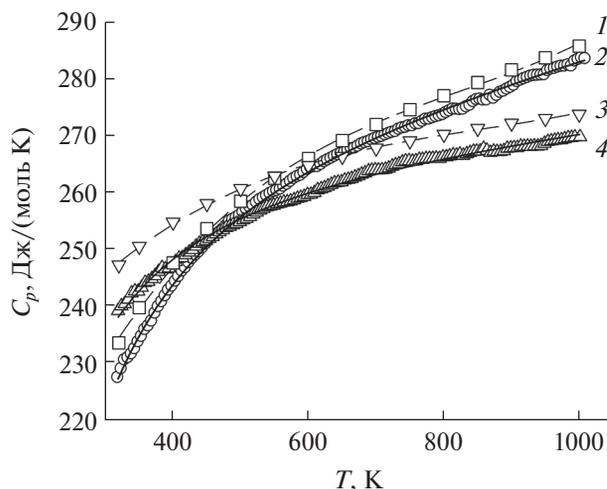


Рис. 3. Экспериментальные (2, 4) и рассчитанные методом групповых вкладов (1, 3) значения молярной теплоемкости  $\text{ErGaTi}_2\text{O}_7$  (1, 2) и  $\text{Er}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  (3, 4).

зирование зависимости  $C_p = f(T)$ . Тем не менее, в ряде случаев этот метод может быть использован для расчета температурной зависимости теплоемкости твердых веществ: для сложных оксидных соединений, когда другая дополнительная информация отсутствует (в других методах такого прогнозирования требуются данные, например, о температуре плавления и значении  $C_{p,298}$  (метод Кубашевского) [25–28], одного экспериментального значения теплоемкости и температурного ряда теплоемкости вещества-эталоны (метод Эрдоса и Черны) [25] и т.д.); для небольшого интервала температур (до 1000 К). Кроме того, этим методом с использованием таблиц [29] можно рассчитать  $\Delta_f H_{298}^\circ$  и  $\Delta_f G_{298}^\circ$ . Они равны  $-3274.2 \pm 93.9$  и  $-3089.4 \pm 112.0$  кДж/моль соответственно. Погрешности вычислений определены по правилу сложения погрешностей.

По экспериментальным данным  $C_p = f(T)$  для  $\text{ErGaTi}_2\text{O}_7$  рассчитаны его основные термодинамические функции (табл. 5).

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом полнопрофильного анализа рентгенограммы синтезированного методом твердофазных реакций сложного оксида уточнена кристаллическая структура  $\text{ErGaTi}_2\text{O}_7$ : пр. гр.  $P6_3mb$ ;  $a = 9.77326(15)$ ,  $b = 13.5170(2)$ ,  $c = 7.33189(11)$  Å, определены координаты атомов, заселенность позиций и изотропные тепловые параметры атомов в элементарной ячейке. Измерена его теплоемкость при высоких температурах (320–1000 К) и определены термодинамические свойства.

Таблица 5. Термодинамические свойства  $\text{ErGaTi}_2\text{O}_7$ 

$T$ , К	$C_p$ , Дж/(моль К)	$H^\circ(T) - H^\circ(320 \text{ К})$ , кДж/моль	$S^\circ(T) - S^\circ(320 \text{ К})$ , Дж/(моль К)	$-\Delta G/T^*$ , Дж/(моль К)
320	227.5	—	—	—
350	234.7	6.938	20.72	0.897
400	243.8	18.91	52.69	5.404
450	250.4	31.28	81.80	12.30
500	255.7	43.93	108.5	20.60
550	259.9	56.83	133.0	29.72
600	263.5	69.92	155.8	39.29
650	266.7	83.17	177.0	49.08
700	269.5	96.58	196.9	58.94
750	272.1	110.1	215.6	68.76
800	274.5	123.8	233.2	78.50
850	276.7	137.6	249.9	88.10
900	278.8	151.4	265.8	97.53
950	280.9	165.4	280.9	106.8
1000	282.8	179.5	295.4	115.9

\* $\Delta G/T = [H^\circ(T) - H^\circ(320 \text{ К})]/T - [S^\circ(T) - S^\circ(320 \text{ К})]$ .

## БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы выражают благодарность Красноярскому региональному центру коллективного пользования ФИЦ КНЦ СО РАН.

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Портной К.И., Тимофеева Н.И.* Кислородные соединения редкоземельных элементов. М.: Металлургия, 1986. 480 с.
2. *Шербакова А.Г., Мамсурова Л.Г., Суханова Г.Е.* // Успехи химии. 1979. Т. 48. № 2. С. 423.
3. *Комиссарова Л.Н., Шацкий В.М., Пушкина Г.Я. и др.* Соединения редкоземельных элементов. Карбонаты, оксалаты, нитраты, титанаты. М.: Наука, 1984. 235 с.
4. *Zhang W., Zhang L., Zhong H. et al.* // Mater. Characteriz. 2010. V. 61. P. 154. <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2009.11.005>
5. *Farmer J.M., Boatner L.A., Chakoumakos B.C. et al.* // J. Alloys Compd. 2014. V. 605. P. 63. <https://doi.org/10.1016/j.allcom.2014.03.153>
6. *Liu C.G., Chen L.J., Yang D.Y. et al.* // Comput. Mater. Sci. 2016. V. 114. P. 233. <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2015.12.024>
7. *Shamblin J., Tracy C.L., Ewing R.C. et al.* // Acta Mater. 2016. V. 117. P. 207. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2016.07.017>
8. *Chen C., Gao Z., Yan H. et al.* // J. Am. Ceram. Soc. 2016. V. 99. № 2. P. 523. <https://doi.org/10.1111/jacs.13970>
9. *Gao Z., Shi B., Ye H. et al.* // Adv. Appl. Ceram. 2014. V. 144. № 4. P. 191. <https://doi.org/10.1179/1743676114Y.0000000221>
10. *Генкина Е.А., Андрианов В.И., Белоконев Е.Л. и др.* // Кристаллография. 1991. Т. 36. № 6. С. 1408.
11. *Denisova L.T., Molokeev M.S., Chumilina L.G. et al.* // Inorg. Mater. 2020. V. 56. № 12. P. 1242. [Денисова Л.Т., Молокеев М.С., Чумилина Л.Г. и др. // Неорг. материалы. 2020. Т. 56. № 12. С. 1311. <https://doi.org/10.31857/S0002337X20120052> <https://doi.org/10.1134/S0020168520120055>
12. *Denisova L.T., Irtyugo L.A., Kargin Yu.F. et al.* // Inorg. Mater. 2017. V. 53. № 1. P. 93. [Денисова Л.Т., Иртыго Л.А., Каргин Ю.Ф. и др. // Неорг. материалы. 2017. Т. 53. № 1. С. 71.] <https://doi.org/10.1134/S00201168517010046> <https://doi.org/10.1134/S0036023617060043>
13. *Denisova L.T., Irtyugo L.A., Belousova N.V. et al.* // Russ. J. Phys. Chem. 2019. V. 93. № 3. P. 598. [Денисова Л.Т., Иртыго Л.А., Белоусова Н.В. и др. // Журн. физ. химии. 2019. Т. 93. № 3. С. 476.] <https://doi.org/10.1134/S004445371903004X> <https://doi.org/10.1134/S003602441903004>
14. *Denisova L.T., Irtyugo L.A., Kargin Yu.F. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2019. V. 64. № 9. P. 1161. [Денисова Л.Т., Иртыго Л.А., Каргин Ю.Ф. и др. // Журн. неорг. химии. 2019. Т. 64. № 9. С. 980. <https://doi.org/10.1134/S0044457X19090071> <https://doi.org/10.1134/S0036023619090079>
15. Bruker AXS TOPAS 4V: General profile and structure analysis software for powder diffraction data. User's Manual. Bruker AXS, Karlsruhe, Germany. 2008.
16. *Shannon R.D.* // Acta Crystallogr. 1976. V. A32. P. 751.
17. *Maier C.G., Kelley K.K.* // J. Am. Chem. Soc. 1932. V. 54. № 8. P. 3243.
18. *Denisova L.T., Izotov A.D., Kargin Yu.F. et al.* // Dokl. Phys. Chem. 2017. V. 475. Part 2. P. 139. [Денисова Л.Т.,

- Изотов А.Д., Каргин Ю.Ф. и др.* // ДАН. 2017. Т. 475. № 4. С. 415.  
<https://doi.org/10.7868/S0869565217220121>  
<https://doi.org/10.1134/S0012501617080012>
19. *Leitner J., Chuchvalec P., Sedmidubský D. et al.* // *Thermochim. Acta.* 2002. V. 395. P. 27.  
[https://doi.org/10.1016/S0040-6031\(02\)00176-6](https://doi.org/10.1016/S0040-6031(02)00176-6)
20. *Leitner J., Vořka P., Sedmidubský D. et al.* // *Thermochim. Acta.* 2010. V. 497. P. 7.  
<https://doi.org/10.1016/j.tca.2009.08.002>
21. *Кумок В.Н.* Прямые и обратные задачи химической термодинамики. Новосибирск: Наука, 1987. С. 108.
22. *Mostafa A.T.M.G., Eakman J.M., Montoya M.M. et al.* // *Ind. Eng. Chem. Res.* 1996. V. 35. P. 343.
23. *Иванова Л.И.* // *Журн. неорган. химии.* 1961. Т. 35. № 9. С. 1809.
24. *Leitner J., Sedmidubský D., Chuchvalec P.* // *Ceramics-Silikaty.* 2002. V. 46. № 1. P. 29.
25. *Морачевский А.Г., Сладков И.Б., Фирсова Е.Г.* Термодинамические расчеты в химии и металлургии. СПб.: Лань, 2018. 2018 с.
26. *Spencer P.J.* // *Thermochim. Acta.* 1998. V. 314. P. 1.
27. *Мусеев 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.
28. *Кубашевский О., Олкок С.Б.* Металлургическая термохимия. М.: Металлургия, 1982. 392 с.
29. *Mostafa A.T.M.G., Eakman J.M., Yarbrow S.L.* // *Ind. Eng. Chem. Res.* 1995. V. 34. P. 4577.