

УДК 536.63

## СИНТЕЗ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГЕРМАНАТА $\text{Ca}_3\text{Sc}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$

© 2024 г. Л. Т. Денисова<sup>1, \*</sup>, Л. Г. Чумилина<sup>1</sup>, Ю. Ф. Каргин<sup>2</sup>,  
Г. В. Васильев<sup>1</sup>, В. В. Белецкий<sup>1</sup>, В. М. Денисов<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Сибирский федеральный университет, пр. Свободный, 79, Красноярск, 660041 Россия

<sup>2</sup>Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук, Ленинский пр., 49, Москва, 119991 Россия

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

Поступила в редакцию 17.10.2023 г.

После доработки 08.02.2024 г.

Принята к публикации 09.02.2024 г.

Германат кальция-скандия  $\text{Ca}_3\text{Sc}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$  синтезирован методом твердофазных реакций обжигом на воздухе стехиометрической смеси исходных оксидов  $\text{CaO}$ ,  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  и  $\text{GeO}_2$  при температурах 1273–1623 К. С использованием данных рентгенофазового анализа однофазных образцов уточнен параметр элементарной ячейки ( $a = 12.508(48) \text{ \AA}$ ,  $V = 1956.92(2) \text{ \AA}^3$ , пр. гр.  $Ia-3d$ ) кристаллов  $\text{Ca}_3\text{Sc}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$  со структурой граната. Методом дифференциальной сканирующей калориметрии измерена теплоемкость поликристаллических образцов в области 320–1050 К. По этим данным рассчитаны термодинамические функции германата кальция-скандия.

**Ключевые слова:** твердофазный синтез, германат кальция-скандия, теплоемкость, термодинамические функции

**DOI:** 10.31857/S0002337X24020012, **EDN:** LJDILT

### ВВЕДЕНИЕ

Интерес исследователей и практиков к соединениям с общей формулой  $\text{Ca}_3\text{R}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$  ( $\text{R} = \text{PЗЭ}$ ) обусловлен возможностями их практического применения. В зависимости от РЗЭ эти соединения имеют разные структуры: силикокарнотитовая ( $\text{R} = \text{Pr-Dy}$ ) и гранатовая ( $\text{R} = \text{Er-Lu}$ ) [1]. Последние являются перспективными ионными проводниками и СВЧ-диэлектриками, матрицами для люминофоров [2–4]. Эти люминофоры нашли применение в лазерной технике, в медицине, используются для создания плазменных дисплеев и светодиодов [5–8].

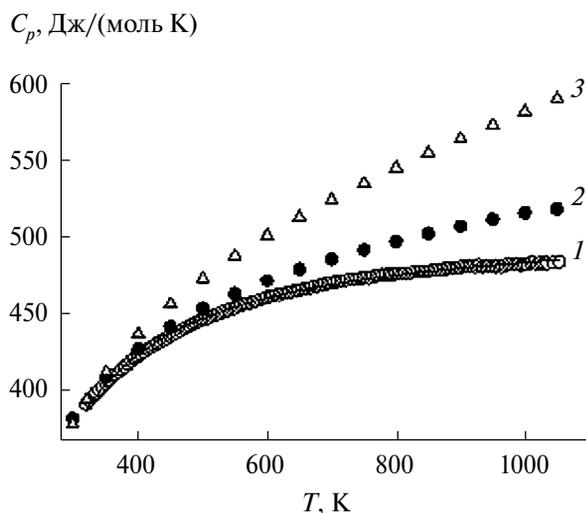
К таким соединениям относится и германат  $\text{Ca}_3\text{Sc}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ , который к настоящему времени наименее исследован. Диаграмма состояния системы  $\text{CaO-Sc}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2$  не построена. В граничащих бинарных системах

отмечено наличие следующих соединений:  $\text{CaO-Sc}_2\text{O}_3 - \text{CaSc}_2\text{O}_4$  [9–11];  $\text{CaO-GeO}_2 - \text{CaGe}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Ca}_2\text{GeO}_4$ ,  $\text{Ca}_3\text{GeO}_5$  [12],  $\text{Ca}_2\text{GeO}_4$  [13–15],  $\text{Ca}_2\text{Ge}_7\text{O}_{16}$  [16];  $\text{Sc}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2\text{-Sc}_4\text{GeO}_8$ ,  $\text{Sc}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$  [17, 18]. Для термодинамического моделирования фазовых равновесий в тройной системе  $\text{CaO-Sc}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2$  необходимы надежные данные по термодинамическим свойствам всех образующихся соединений. Температурные зависимости теплоемкости получены только для  $\text{CaSc}_2\text{O}_4$  [10] и  $\text{Ca}_2\text{GeO}_4$  [13, 14].

Цель работы — синтез германата  $\text{Ca}_3\text{Sc}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$  и исследование его высоко-температурной теплоемкости.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Германат  $\text{Ca}_3\text{Sc}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$  синтезировали твердофазным методом из  $\text{CaO}$  «ос.ч.»,



**Рис. 1.** Температурные зависимости теплоемкости  $\text{Ca}_3\text{Sc}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ : 1 – наши данные, 2 – расчет методом НК, 3 – расчет по уравнению (3), сплошная линия – аппроксимирующая кривая.

$\text{Sc}_2\text{O}_3$  – 99.99%,  $\text{GeO}_2$  – 99.999%. Исходные реагенты предварительно прокаливали при температуре 773 К. Стехиометрическую смесь перетирали в агатовой ступке. Затем образцы прессовали в таблетки без связующего на гидравлическом прессе ПЛГ-20. Далее их обжигали на воздухе в муфельной печи SNOL ЭКПС-10/1300 при температуре 1273 К в течение 10 ч, после чего перетирали и снова прессовали. Дальнейший обжиг проводили в высокотемпературной печи ML10/1800С при температурах 1373, 1473 и 1623 К по 10 ч. Для интенсификации твердофазной реакции после каждого цикла отжига таблетки снова перетирали и прессовали.

Контроль фазового состава полученных образцов проводили с использованием рентгенофазового анализа при помощи дифрактометра Bruker D8 с линейным детектором VANTEC-1 в  $\text{CuK}\alpha$ -излучении в диапазоне углов  $8^\circ$ – $90^\circ$  с шагом  $0.014^\circ$ . Уточнение проводили методом Ритвельда в программе TOPAS 3. Установлено, что при синтезе  $\text{Ca}_3\text{Sc}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$  по описанной методике в образцах содержится 1.18% примесей в виде непрореагировавших исходных оксидов. По этой причине проведен дополнительный обжиг при температуре 1623 К в течение 10 ч.

В результате получили однофазный образец ортогерманата  $\text{Ca}_3\text{Sc}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ .

Высокотемпературную теплоемкость  $C_p$  синтезированного германата кальция-скандия измеряли с использованием термоанализатора STA 449 С Jupiter (NETZSCH, Германия) по стандартной методике, которая описана нами ранее [19]. Ошибка экспериментов не превышала 2%.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Германат  $\text{Ca}_3\text{Sc}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$  относится к структурному типу граната (пр. гр.  $Ia-3d$ ) и по данным проведенного РФА имел следующие параметры элементарной ячейки:  $a = 12.508(48) \text{ \AA}$ ,  $V = 1956.92(2) \text{ \AA}^3$ . Полученные нами значения удовлетворительно согласуются с имеющимися в литературе. В частности, по данным [20]  $a = 12.512(2) \text{ \AA}$ ,  $V = 1958.755 \text{ \AA}^3$ , а в работе [3] в зависимости от температуры обжига получены следующие значения:  $a = 12.51112 \text{ \AA}$ ,  $V = 1958.342 \text{ \AA}^3$  при 1598 К;  $a = 12.51019 \text{ \AA}$ ,  $V = 1957.906 \text{ \AA}^3$  при 1623 К;  $a = 12.50953 \text{ \AA}$ ,  $V = 1957.591 \text{ \AA}^3$  при 1648 К;  $a = 12.51029 \text{ \AA}$ ,  $V = 1957.950 \text{ \AA}^3$  при 1673 К.

На рис. 1 показано влияние температуры (320–1050 К) на молярную теплоемкость  $\text{Ca}_3\text{Sc}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ . Полученные данные могут быть описаны уравнением Майера–Келли [21]

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

которое для исследованного германата имеет следующий вид:

$$C_p = (479.20 \pm 0.88) + (14.67 \pm 0.90) \times 10^{-3} T - (96.99 \pm 0.88) \times 10^5 T^{-2}. \quad (2)$$

Для уравнения (2) коэффициент корреляции равен 0.9991, а максимальное отклонение экспериментальных точек от сглаживающей кривой составляет 1.02%.

Какие-либо данные по теплоемкости  $\text{Ca}_3\text{Sc}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$  в литературе отсутствуют и сравнить полученные нами значения молярной теплоемкости с данными других авторов

**Таблица 1.** Сравнение данных по теплоемкости  $\text{Ca}_3\text{Sc}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$  (уравнение (2)) с рассчитанными величинами при 298 К (Дж/(моль К))

Эксперимент	НК	ИМК	ГВ
374.40	377.05 (0.71)	393.70 (5.15)	378.56 (1.11)

Примечание. В скобках приведены отклонения, %.

не представлялось возможным. Поэтому для сравнения с экспериментальными значениями теплоемкости германата кальция-скандия был проведен расчет  $C_p$  этого соединения методом Неймана–Коппа (НК) [22, 23]. Эти результаты показаны на рис. 1. Видно, что при низких температурах экспериментальные и рассчитанные значения теплоемкости совпадают. При  $T > 500$  К рассчитанные значения  $C_p$  превышают экспериментальные данные и это различие увеличивается с ростом температуры.

Необходимые для расчетов данные по температурным зависимостям теплоемкости исходных оксидов брали из литературы:  $\text{CaO}$  [24, 25],  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  [26] и  $\text{GeO}_2$  [27].

Сравнение значений теплоемкости  $C_p$  при 298 К (уравнение (2)) с рассчитанными величинами методом НК [22, 23], инкрементным методом Кумока (ИМК) [28] и групповых вкладов (ГВ) [29] показано в табл. 1. Из представленных данных следует, что методы НК и ГВ дают хорошее согласие с экспериментом для теплоемкости  $\text{Ca}_3\text{Sc}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ .

Следует отметить, что метод ГВ, в основе которого лежит уравнение

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

позволяет прогнозировать не только значение теплоемкости при 298 К, но и ее температурную зависимость. Значения теплоемкости  $\text{Ca}_3\text{Sc}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$  в зависимости от температуры, рассчитанные по уравнению (3) с использованием табличных значений для  $\text{Ca}$ ,  $\text{Sc}$ ,  $\text{Ge}$  и кислорода [29], показаны на рис. 1. Видно, что в этом случае различие с экспериментальными данными гораздо больше, чем с рассчитанными методом НК. Достоинством метода ГВ является отсутствие необходимости иметь дополнительные сведения о свойствах анализируемого соединения. В то же время, как отмечено самими авторами метода ГВ [29], так и в выполненном специальном анализе применимости метода для предсказания температурной зависимости теплоемкости твердых тел [30], если для  $C_{p,298}$  наблюдает-

**Таблица 2.** Термодинамические свойства  $\text{Ca}_3\text{Sc}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$

$T$ , 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	389.2	-	-	-
350	405.2	11.9	35.6	1.54
400	424.5	32.70	91.06	9.31
450	437.9	54.28	141.9	21.26
500	447.8	76.43	188.6	35.69
550	455.2	99.02	231.6	51.57
600	461.1	121.9	271.5	68.25
650	465.8	145.1	308.6	85.33
700	469.7	168.5	343.2	102.5
750	473.1	192.1	375.8	119.7
800	475.8	215.8	406.4	136.6
850	478.3	239.6	435.3	153.4
900	480.4	263.6	462.7	169.8
950	482.4	287.7	488.7	185.9
1000	484.2	311.8	513.5	201.7
1050	485.8	336.1	537.2	217.1

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

ся удовлетворительное согласие с экспериментальными величинами, то для  $C_p = f(T)$  могут наблюдаться существенные различия с опытными данными. Поэтому метод ГВ нельзя считать универсальным. Это подтверждают и наши результаты.

Сведений о стандартных энтальпии  $\Delta_f H_{298}^{\circ}$  и энергии Гиббса  $\Delta_f G_{298}^{\circ}$  образования германата  $\text{Ca}_3\text{Sc}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$  в литературе нет. Эти величины мы рассчитали методом ГВ [31], и они равны  $-5666.9 \pm 50.5$  кДж/моль и  $-5248.3.9 \pm 65.2$  кДж/моль соответственно.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Германат со структурой граната  $\text{Ca}_3\text{Sc}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$  синтезирован обжигом на воздухе в интервале 1273–1623 К стехиометрических смесей  $\text{CaO}$ ,  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  и  $\text{GeO}_2$ . Рентгенографически уточнены параметр и объем его элементарной ячейки (пр. гр.  $Ia-3d$ ,  $a = 12.508(12)$  Å,  $V = 1956.8743(55)$  Å<sup>3</sup>). В области температур 320–1050 К измерена теплоемкость синтезированных однофазных образцов германата кальция-скандия. По экспериментальной зависимости  $C_p = f(T)$  рассчитаны термодинамические функции  $\text{Ca}_3\text{Sc}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ .

### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

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

1. *Piccinellia F., Lausib A., Bettinellia M.* Structural Investigation of the New  $\text{Ca}_3\text{Ln}_2\text{Ge}_2\text{O}_{12}$  (Ln = Pr, Nd, Sm, Gd and Dy) Compounds and Luminescence Spectroscopy of  $\text{Ca}_3\text{Sc}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$  Doped with the  $\text{Eu}^{3+}$  Ion // *J. Solid State Chem.* 2013. V. 205. P. 190-196. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2013.07.021>
2. *Lee J., Ohba N., Asahi R.* Design Rules for High Oxygen-Ion Conductivity in Garnet-Type Oxides // *Chem. Mater.* 2020. V. 32. P. 1358–1370. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.9b02044>
3. *He Y., Wei X., Wu Y., Chen X., Yang J., Zhou H.* Effects of Packing Fraction, Lattice Vibration, and Bond Valence on the Microwave Dielectric Properties of low- $\epsilon_r$  Garnet-Type  $\text{Ca}_3\text{Sc}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$  Ceramics // *J. Solid State Chem.* 2023. V. 322. P. 123980(1-8). <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2023.123980>
4. *Tang Y., Zhang Z., Li J., Xu M., Zhai Y., Duan L., Su C., Liu L., Sun Y., Fang L.*  $\text{A}_3\text{Y}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$  (A = Ca, Mg): Two Novel Microwave Dielectric Ceramics with Contrasting  $\tau_f$  and Q // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2020. V. 4. P. 1–20. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2020.04.052>
5. *Baklanova Y.V., Enyashin A.N., Maksimova L.G., Tyutyunik A.P., Chufarov A.Yu., Gorbatov E.V., Baklanova I.V., Zubkov V.G.* Sensitized IR Luminescence in  $\text{Ca}_3\text{Y}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ :  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Ho}^{3+}$  under 808 nm Laser Excitation // *Ceram. Int.* 2018. V. 44. P. 6959–6967. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.01.128>
6. *Cui J., Zheng Y., Wang Zh., Cao L., Wang Z., Li P.* Improving the Luminescence Thermal Stability of  $\text{Ca}_3\text{Y}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ :  $\text{Cr}^{3+}$  Based on Cation Substitution and its Application in NIR LEDs // *Mater. Adv.* 2022. V. 3. P. 2772-2778. <https://doi.org/10.1039/02MA00009A>
7. *Ji Ch., Huang Zh., Tian X., Tian X., Zhang L., He H., Wen J., Peng Y.*  $\text{Sm}^{3+}/\text{Pr}^{3+}$  Biactivated  $\text{Ca}_3\text{Y}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ : 0.04  $\text{Sm}^{3+}$ :  $\text{Pr}^{3+}$  Red Phosphor with High Thermal Stability for Low Correlated Temperature WLED // *J. Lumin.* 2021. V. 232. P. 117775(1-8). <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2020.11775>
8. *Rammohan A.A.* Review on Effect of Thermal Factors on Performance of High Power Light Emitting Diode (HPLED) // *J. Eng. Sci. Technol. Rev.* 2016. V. 9. P. 165-179. <https://doi.org/10.25103/jestr.094.24>
9. *Müller-Buschbaum H., Schnering H.G.* Über Oxoscandate. I. Zur Kenntnis des  $\text{CaSc}_2\text{O}_4$  // *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1965. B. 336. № 5. S. 295–305. <https://doi.org/10.1002/zaac.19653360510>

10. *Klimm D., Philippen J., Markurt T., Kwasniewski A.* Ce<sup>4+</sup>: CaSc<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Crystal Fibers for Green Light Emission: Growth Issues and Characterization // *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 2014. V. 11. P. 21(1–5). <https://doi.org/10.1557/opl.2014.365>
11. *Chen X., Wang F., Zhi W., Liu W., Wang X., Tian Y., Xu B., Yang B.* Phase Equilibria of the CaO–SiO<sub>2</sub>–Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Ternary System // *J. Phase Equilib. Diffus.* 2023. V. 44. P. 102–114. <https://doi.org/10.1007/s11669-022-01022-y>
12. Диаграммы состояния систем тугоплавких оксидов. Справочник. Вып. 5. Ч. 1 / Под ред. Галахова Ф.Я. Л.: Наука, 1985. 284 с.
13. *Fiquet G., Gillet P., Richet P.* Anharmonicity and High-Temperature Heat Capacity of Crystals: the Examples of Ca<sub>2</sub>GeO<sub>4</sub>, Mg<sub>2</sub>GeO<sub>4</sub> and CaMgGeO<sub>4</sub> Olivines // *Phys. Chem. Mater.* 1992. V. 18. P. 469–479. <https://doi.org/10.1007/BF00200970>
14. *Shushunov A.N., Gorshkov O.N., Smirnova N.N., Somov N.V., Chirshkov Yu.I., Vykov A.B.* Thermophysical Properties of Ca<sub>2</sub>GeO<sub>4</sub> over the Temperature Range between (6 and 350 K) // *J. Chem. Thermodyn.* 2014. V. 78. P. 58–68. <https://doi.org/10.1016/j.jct.2014.06.019>
15. *Koseva I., Nikolov V., Petrova N., Tzvetkov P., Marychev M.* Thermal Behavior of Germinates with Olivine Structure // *Thermochim. Acta.* 2016. V. 646. P. 1–7. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2016.11.004>
16. *Li W., Chen D., Shen G.* Encapsulating Ca<sub>2</sub>Ge<sub>7</sub>O<sub>16</sub> Nanowires within Grapheme Sheets as Anode Materials for Lithium-ion Batteries // *J. Mater. Chem. A.* 2015. V. 3. P. 20673–20690. <https://doi.org/10.1039/c5Sta04175a>
17. *Торопов Н.А., Бондарь И.А., Лазарев А.Н., Смолин Ю.И.* Силикаты редкоземельных элементов и их аналоги. Л.: Наука, 1971. 230 с.
18. *Li H., Ma S., Yu Z., Zhu H., Li N.* In Situ High-Pressure X-ray Diffraction of the Two Polymorphs of Sc<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub>O<sub>7</sub> // *AIP Adv.* 2020. V. 10. P. 095209(1-7). <https://doi.org/10.1063/5.0021334>
19. *Денисова Л.Т., Иртюго Л.А., Каргин Ю.Ф., Белецкий В.В., Денисов В.М.* Высокотемпературная теплоемкость Tb<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub>O<sub>7</sub> // Неорг. хим. материалы. 2017. Т. 53. № 1. С. 71–73. <https://doi.org/10.7868/S0002337X17010043>
20. *Mill B.V., Belokoneva E.I., Simonov M.A., Belov N.V.* Refined Crystal Structures of the Scandium Garnets Ca<sub>3</sub>Sc<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>12</sub>, Ca<sub>3</sub>Sc<sub>2</sub>Ge<sub>3</sub>O<sub>12</sub> and Cd<sub>3</sub>Sc<sub>2</sub>Ge<sub>3</sub>O<sub>12</sub> // *J. Struct. Chem.* 1977. V. 18. P. 321–323. <https://doi.org/10.1007/BF00753987>
21. *Maier C.G., Kelley K.K.* An Equation for the Representation of High Temperature Heat Content Data // *J. Am. Chem. Soc.* 1932. V. 54. № 8. P. 3243–3246. <https://doi.org/10.1021/ja01347a029>
22. *Leitner J., Chuchvalec P., Sedmidubský D., Strejc A., Abrman P.* Estimation of Heat Capacities of Solid Mixed Oxides // *Thermochim. Acta.* 2003. V. 395. P. 27–46. [https://doi.org/10.1016/S0040-6031\(02\)00176-6](https://doi.org/10.1016/S0040-6031(02)00176-6)
23. *Leitner J., Voňka P., Sedmidubský D., Svoboda P.* Application of Neumann-Kopp Rule for the Estimation of Heat Capacity of Mixed Oxides // *Thermochim. Acta.* 2010. V. 497. P. 7–13. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2009.08.002>
24. *Кубашевский О., Олкокк С.Б.* Металлургическая термохимия. М.: Металлургия, 1982. 392 с.
25. *Третьяков Ю.Д.* Твердофазные реакции. М.: Химия, 1978. 360 с.
26. *Zhang Y., Jung I.-H.* Critical Evaluation of Thermodynamic Properties of Rare Earth Sesquioxides (RE = La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Sc and Y) // *CALPHAD: Comput. Coupling Phase Diagrams Thermochem.* 2017. V. 58. P. 169–203. <https://doi.org/10.1016/j.calphad.2017.07.001>
27. *Осина Е.А.* Термодинамические функции молекул оксидов германия в газовой фазе: GeO<sub>2</sub>(г), Ge<sub>2</sub>O<sub>2</sub>(г) и Ge<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(г) // *Теплофизика высоких температур.* 2017. Т. 55. № 2. С. 223–227. <https://doi.org/10.7868/S0040364417020120>
28. *Кумок В.Н.* Проблема согласования методов оценки термодинамических характеристик // *Прямые и обратные задачи химической термодинамики.* Новосибирск: Наука, 1987. С. 108–123.
29. *Mostafa A.T.M.G., Eakman J.M., Montoya M.M., Yarbrow S.L.* Prediction of Heat Capacities of Solid Inorganic Salts from Group

- Contribution // *Ind. Eng. Chem. Res.* 1996. V. 35. № 1. P. 343-348. <https://doi.org/10.1021/ie9501485>
30. *Leitner J., Sedmidubský D., Chuchvalec P.* Prediction of Heat Capacities of Solid Binary Oxides from Group Contribution Method // *Ceramics-Silikáty.* 2002. V. 46(1). P. 29–32.
31. *Mostafa A.T.M.G., Eakman J.M., Yarbrow S.L.* Prediction of Standard Heats and Gibbs Free Energies of Formation of Solid Inorganic Salts from Group Contributions // *Ind. Eng. Chem. Res.* 1995. V. 34. P. 4577–4582. <https://doi.org/10.1021/IE00039A053>