

УДК 536.63

СИНТЕЗ, КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГЕРМАНАТА $\text{CaSm}_2\text{Ge}_3\text{O}_{10}$ В ОБЛАСТИ 320–1000 К

© 2023 г. Л. Т. Денисова¹*, Н. А. Галиахметова¹, Ю. Ф. Каргин²,
Е. О. Голубева¹, В. В. Белецкий¹, В. М. Денисов¹

¹Сибирский федеральный университет, пр. Свободный, 79, Красноярск, 660041 Россия

²Институт 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 31.05.2022 г.

После доработки 12.08.2022 г.

Принята к публикации 14.08.2022 г.

Обжигом на воздухе стехиометрических смесей CaCO_3 , Sm_2O_3 и GeO_2 в интервале температур 1423–1473 К получен германат $\text{CaSm}_2\text{Ge}_3\text{O}_{10}$. С использованием рентгеновской дифракции порошка методом минимизации производной разности установлено, что кристаллическая структура $\text{CaSm}_2\text{Ge}_3\text{O}_{10}$ (пр. гр. $P2_1/c$, 293 К) является моноклинной с параметрами элементарной ячейки $a = 6.9779(8) \text{ \AA}$, $b = 6.92859(7) \text{ \AA}$, $c = 18.8907(2) \text{ \AA}$, $\beta = 108.3280(8)^\circ$. Высокотемпературная теплоемкость образцов германата кальция-самария измерена в интервале температур 320–1000 К методом дифференциальной сканирующей калориметрии. Рассчитаны термодинамические свойства $\text{CaSm}_2\text{Ge}_3\text{O}_{10}$ на основании полученной экспериментальной зависимости $C_p = f(T)$.

Ключевые слова: твердофазный синтез, германаты редкоземельных элементов, теплоемкость, термодинамические свойства

DOI: 10.31857/S0002337X23010062, EDN: OPLLTW

ВВЕДЕНИЕ

Сложные оксидные соединения с общей формулой $\text{M}^{\text{I}}\text{R}_2\text{M}^{\text{II}}\text{O}_{10}$ ($\text{M}^{\text{I}} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$; $\text{R} = \text{PЗЭ}$; $\text{M}^{\text{II}} = \text{Ge}, \text{Si}$) привлекают внимание исследователей возможностями их практического применения в качестве оптических преобразователей, кристаллофосфоров, материалов для твердотельных лазеров и бесконтактного измерения температуры [1–8]. При этом основные исследования направлены на изучение их кристаллической структуры и оптических свойств. Тем не менее, многие физико-химические свойства таких материалов не изучены. Практически отсутствуют сведения о теплофизических свойствах. К настоящему времени имеется единственная работа [1], в которой приведены данные о термической стабильности $\text{CaY}_2\text{Ge}_3\text{O}_{10}$ и $\text{CaY}_2\text{Ge}_4\text{O}_{12}$ (первое имеет конгруэнтный, а второе – инконгруэнтный характер плавления). Диаграммы состояния систем $\text{CaO}-\text{R}_2\text{O}_3-\text{GeO}_2$ полностью не построены. Для их компьютерного моделирования требуются надежные сведения о термодинамических свойствах образующихся соединений, которых в литературе нет. К таким материалам относятся и $\text{CaSm}_2\text{Ge}_3\text{O}_{10}$, для которого какие-либо сведения о структуре и свойствах отсутствуют.

Принимая это во внимание, представлялось необходимым провести синтез германата $\text{CaSm}_2\text{Ge}_3\text{O}_{10}$ и исследовать его структуру и термодинамические свойства.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Германат $\text{CaSm}_2\text{Ge}_3\text{O}_{10}$ синтезировали твердофазным методом с использованием в качестве исходных компонентов CaCO_3 (99.9%), Sm_2O_3 (99.99%) и GeO_2 (99.99%). Исходные смеси компонентов, соответствующие стехиометрии $\text{CaSm}_2\text{Ge}_3\text{O}_{10}$, перетирали в агатовой ступке (60 мин), а затем помещали в полиэтиленовые контейнеры, вакуумировали и запаивали. После этого заготовки прессовали на изостатическом прессе YLJ-CIP-20B ($P = 200 \text{ МПа}$, $\tau = 5 \text{ мин}$). Полученные образцы обжигали на воздухе в тиглях с крышковой при температурах: 1423 К (10 ч), 1443 К (10 ч) и 1473 К (10 + 10 + 5 ч). Скорость повышения температуры до заданной составляла 250 К/ч. После этого образцы перетирали и снова прессовали.

Порошковые рентгенограммы при комнатной температуре сняты в $\text{CuK}\alpha$ -излучении в области углов $2\theta = 9^\circ - 110^\circ$ с шагом 0.013° на дифрактомет-

Таблица 1. Кристаллографические данные $\text{CaSm}_2\text{Ge}_3\text{O}_{10}$

| | |
|---------------------|---|
| Симметрия, пр. гр. | Моноклинная, $P2_1/c$ |
| Температура, К | 298 |
| $a, b, c, \text{Å}$ | 6.9779(8), 6.92859(7), 18.8907(2) |
| β , град | 108.3280(8) |
| $V, \text{Å}^3$ | 866.98(2) |
| Z | 4 |
| $d, \text{г/см}^3$ | 5.506 |
| R -факторы | $R_{DDM} = 0.067, R_{exp} = 0.048, R_{Bragg} = 0.027$ |

ре PANalytical X'Pert PRO с детектором PIXcel с графитовым монохроматором. Параметры решетки определены с помощью программы ИТО [9]. Кристаллическая структура определена методом минимизации производной разности (МПР) [10]. При этом учтены эффекты преимущественной ориентации, анизотропного уширения пиков, шероховатости и смещения поверхности образца.

Теплоемкость полученного германата $\text{CaSm}_2\text{Ge}_3\text{O}_{10}$ измеряли с использованием термoанализатора STA 449 Jupiter (NETZSCH, Германия). Методика экспериментов описана нами ранее [11, 12]. Погрешность измерения теплоемкости не превышала 2%. Экспериментальные результаты обрабатывали с помощью пакета программ NETZSCH Proteus Thermal Analysis.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Кристаллографические данные, структурные параметры и основные межатомные расстояния $\text{CaSm}_2\text{Ge}_3\text{O}_{10}$ представлены в табл. 1–3. Экспери-

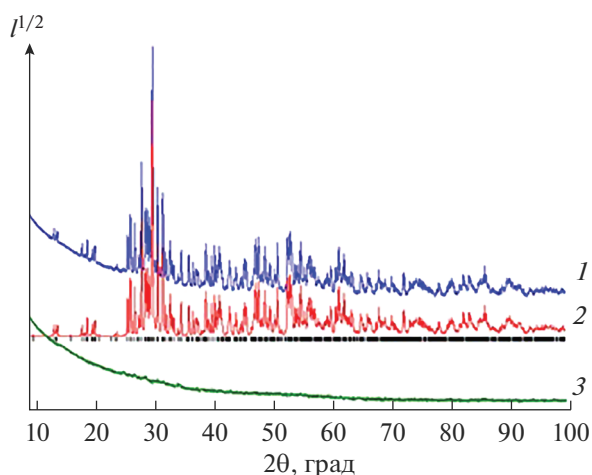


Рис. 1. Экспериментальный (1), расчетный (2) и разностный (3) профили рентгенограммы $\text{CaSm}_2\text{Ge}_3\text{O}_{10}$ после уточнения методом минимизации производной разности.

ментальные и расчетные рентгенограммы после уточнения МПР приведены на рис. 1. Все наблюдаемые пики на рентгенограмме порошка германата кальция-самария индицируются с высокой точностью на основе моноклинной элементарной ячейки с $a = 6.9779(8) \text{Å}$, $b = 6.92859(7) \text{Å}$, $c = 18.8907(2) \text{Å}$, $\beta = 108.3280(8)^\circ$ (в хорошем согласии с результатами наших рентгеноструктурных исследований), что указывает на его однофазную природу.

Влияние температуры на молярную теплоемкость $\text{CaSm}_2\text{Ge}_3\text{O}_{10}$ показано на рис. 2. Видно, что при увеличении температуры от 320 до 1000 К значения C_p закономерно возрастают, а на зависимости $C_p = f(T)$ отсутствуют различного рода экстремумы. Это может свидетельствовать о том, что у $\text{CaSm}_2\text{Ge}_3\text{O}_{10}$ в этом интервале температур полиморфные превращения отсутствуют. Полученные экспериментальные результаты с достаточно хорошей точностью описываются уравнением Майера–Келли [13]

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

Для исследованного германата оно имеет следующий вид (Дж/(К моль)):

$$C_p = (383.3 \pm 0.4) + (31.33 \pm 1.50) \times 10^{-3}T - (68.48 \pm 1.42) \times 10^5 T^{-2}. \quad (2)$$

Коэффициент корреляции для уравнения (2) равен 0.9975, а максимальное отклонение экспериментальных точек от сглаживающей кривой – 1.4%.

Для сравнения на рис. 2 приведены также результаты по теплоемкости $\text{Sm}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ [14]. Из этих данных следует, что более сложное оксидное соединение $\text{CaSm}_2\text{Ge}_3\text{O}_{10}$ имеет большие значения молярной теплоемкости по сравнению с $\text{Sm}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$.

Из-за отсутствия опубликованных данных по теплоемкости $\text{CaSm}_2\text{Ge}_3\text{O}_{10}$ сравнение полученных результатов проводили с величинами, рассчитанными по различным модельным представлениям: аддитивным методом Неймана–Коппа (НК) [15, 16] использовали данные для оксидов CaO , Sm_2O_3 и GeO_2 [15] (НК₁) и проводили расчет на основании сведений о теплоемкости CaO , GeO_2

Таблица 2. Координаты атомов, тепловые параметры и заполняемость позиций $\text{CaSm}_2\text{Ge}_3\text{O}_{10}$

| Атом | x | y | z | $U_{iso}, \text{Å}^2$ | Заполнение |
|------|-------------|-------------|-------------|-----------------------|------------|
| Sm1 | 0.03182(19) | 0.90342(17) | 0.41392(7) | 0.0173(7) | 0.633(3) |
| Ca1 | 0.03182(19) | 0.90342(17) | 0.41392(7) | 0.0173(7) | 0.367(3) |
| Sm2 | 0.58293(19) | 0.23758(16) | 0.41484(8) | 0.0160(6) | 0.542(3) |
| Ca2 | 0.58293(19) | 0.23758(16) | 0.41484(8) | 0.0160(6) | 0.458(3) |
| Sm3 | 0.13378(13) | 0.13138(14) | 0.25244(6) | 0.0143(5) | 0/825(3) |
| Ca3 | 0.13378(13) | 0.13138(14) | 0.25244(6) | 0.0143(5) | 0.175(3) |
| Ge1 | 0.0986(3) | 0.3715(2) | 0.42659(9) | 0.0185(7) | 1 |
| Ge2 | 0.4495(3) | 0.2291(2) | 0.07236(9) | 0.0151(7) | 1 |
| Ge3 | 0.6572(2) | 0.1227(2) | 0.23935(10) | 0.0157(7) | 1 |
| O1 | 0.0126(10) | 0.0740(10) | 0.1258(5) | 0.0126(9) | 1 |
| O2 | 0.0610(11) | 0.7163(10) | 0.0435(4) | 0.0126(9) | 1 |
| O3 | 0.1514(11) | 0.4587(9) | 0.2175(5) | 0.0126(9) | 1 |
| O4 | 0.1897(10) | 0.8127(9) | 0.2746(4) | 0.0126(9) | 1 |
| O5 | 0.2198(12) | 0.2054(11) | 0.3811(4) | 0.0126(9) | 1 |
| O6 | 0.3037(10) | 0.0587(10) | 0.0058(4) | 0.0126(9) | 1 |
| O7 | 0.3028(11) | 0.4195(10) | 0.0864(4) | 0.0126(9) | 1 |
| O8 | 0.4832(12) | 0.1779(9) | 0.2849(5) | 0.0126(9) | 1 |
| O9 | 0.5227(10) | 0.0584(9) | 0.1455(5) | 0.0126(9) | 1 |
| O10 | 0.6322(11) | 0.3184(10) | 0.0394(5) | 0.0126(9) | 1 |

[15], $\text{Sm}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ [14] (HK_2)); инкрементным методом Кумока (ИМК) [17]; методом Келлога (К) [18]; групповых вкладов (ГВ) [19]. Полученные результаты приведены в табл. 4. Сравнение данных, представленных в табл. 4, показывает, что лучшее согласие с экспериментом дает метод НК.

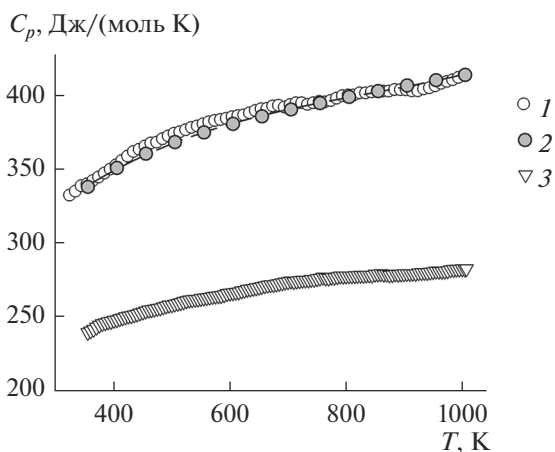


Рис. 2. Температурные зависимости молярной теплоемкости $\text{CaSm}_2\text{Ge}_3\text{O}_{10}$ (экспериментальные данные (1), расчет методом Неймана-Коппа HK_2 (2)) и $\text{Sm}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ (3).

Рассчитать температурную зависимость теплоемкости $\text{CaSm}_2\text{Ge}_3\text{O}_{10}$ можно методами НК и ГВ. Кривые на рис. 2 показывают, что расчет $C_p = f(T)$ методом HK_2 дает хорошее совпадение с экспериментальными данными (практически такой же результат получен и для HK_1). Для метода ГВ (на рис. 2 не показано) совпадение наблюдается только для низких температур ($T < 400 \text{ K}$). Затем, по мере роста температуры, наблюдается превышение рассчитанных величин над экспериментальными (чем выше температура, тем больше различие). Подобное поведение изменения теплоемкости отмечено как самими авторами метода ГВ [19], так и в работе [20], в которой этот метод использован для прогнозирования зависимости $C_p = f(T)$ в случае сложных оксидных соединений. Необходимые данные для расчета методом НК температурной зависимости теплоемкости $\text{CaSm}_2\text{Ge}_3\text{O}_{10}$ взяты из литературы: CaO [21], Sm_2O_3 [22], GeO_2 [23], $\text{Sm}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ [14].

С использованием уравнения (2) по известным термодинамическим соотношениям рассчитаны термодинамические функции (изменения энтальпии, энтропии и приведенной энергии Гиббса) германата $\text{CaSm}_2\text{Ge}_3\text{O}_{10}$. Полученные результаты приведены в табл. 5.

Таблица 3. Межатомные расстояния в $\text{CaSm}_2\text{Ge}_3\text{O}_{10}$ (Å)

| | | | |
|-----------------------|----------|------------------------|----------|
| Sm1–O1 ⁱ | 3.392(7) | Sm3–O4 ^{viii} | 2.258(6) |
| Sm1–O2 ⁱ | 2.469(7) | Sm3–O4 ^{vii} | 2.492(7) |
| Sm1–O2 ⁱⁱ | 2.531(8) | Sm3–O5 | 2.370(8) |
| Sm1–O3 ⁱ | 2.439(8) | Sm3–O8 | 2.342(8) |
| Sm1–O5 ⁱⁱⁱ | 2.644(8) | Ge1–O1 ⁱ | 1.751(7) |
| Sm1–O7 ⁱ | 2.336(8) | Ge1–O2 ^{vii} | 1.764(8) |
| Sm1–O10 ^{iv} | 2.307(7) | Ge1–O5 | 1.798(9) |
| Sm2–O2 ^v | 2.363(8) | Ge1–O6 ^{vi} | 1.782(6) |
| Sm2–O5 | 2.421(8) | Ge2–O6 | 1.791(7) |
| Sm2–O6 ^{iv} | 2.660(7) | Ge2–O7 | 1.740(8) |
| Sm2–O7 ^v | 2.346(7) | Ge2–O9 | 1.768(8) |
| Sm2–O8 | 2.367(8) | Ge2–O10 | 1.701(9) |
| Sm2–O9 ^{iv} | 2.501(7) | Ge3–O3 ^v | 1.748(7) |
| Sm2–O10 ^{vi} | 2.302(9) | Ge3–O4 ^v | 1.767(7) |
| Sm3–O1 | 2.308(9) | Ge3–O8 | 1.738(9) |
| Sm3–O3 | 2.376(7) | Ge3–O9 | 1.782(8) |
| Sm3–O3 ^{vii} | 2.535(8) | | |

Примечание. Элементы симметрии: (i) $-x, y + 1/2, -z + 1/2$; (ii) $x, -y + 3/2, z + 1/2$; (iii) $x, y + 1, z$; (iv) $-x + 1, y + 1/2, -z + 1/2$; (v) $-x + 1, y - 1/2, -z + 1/2$; (vi) $x, -y + 1/2, z + 1/2$; (vii) $-x, y - 1/2, -z + 1/2$; (viii) $x, y - 1, z$.

Таблица 4. Сравнение экспериментальных значений теплоемкости для германата $\text{CaSm}_2\text{Ge}_3\text{O}_{10}$ при 298 К с рассчитанными разными методами

| C_p , Дж/(К моль) | | | | | | | | | | |
|---------------------|-----------------|--------------|-----------------|--------------|-------|--------------|-------|--------------|-------|--------------|
| Эксп. | НК ₁ | Δ , % | НК ₂ | Δ , % | ИМК | Δ , % | К | Δ , % | ГВ | Δ , % |
| 315.6 | 314.1 | -0.5 | 318.5 | +0.9 | 326.1 | +3.3 | 318.9 | +1.0 | 319.7 | +1.3 |

Таблица 5. Термодинамические свойства $\text{CaSm}_2\text{Ge}_3\text{O}_{10}$

| T , К | C_p , Дж/(К моль) | $H^\circ(T) - H^\circ(320 \text{ К})$, кДж/моль | $S^\circ(T) - S^\circ(320 \text{ К})$, Дж/(К моль) | $-\Delta G/T^*$, Дж/(К моль) |
|---------|------------------------|---|--|----------------------------------|
| 320 | 326.5 | — | — | — |
| 350 | 338.4 | 9.98 | 29.81 | 1.29 |
| 400 | 353.1 | 27.29 | 76.01 | 7.78 |
| 450 | 363.6 | 45.22 | 118.2 | 17.75 |
| 500 | 371.6 | 63.61 | 157.0 | 29.6 |
| 550 | 377.9 | 82.35 | 192.7 | 42.97 |
| 600 | 383.1 | 101.4 | 225.8 | 56.84 |
| 650 | 387.5 | 120.6 | 256.7 | 71.04 |
| 700 | 391.3 | 140.1 | 285.5 | 85.34 |
| 750 | 394.7 | 159.8 | 312.6 | 99.60 |
| 800 | 397.7 | 179.6 | 338.2 | 113.7 |
| 850 | 400.5 | 199.5 | 362.4 | 127.6 |
| 900 | 403.1 | 219.6 | 385.4 | 141.3 |
| 950 | 405.5 | 239.8 | 407.2 | 154.7 |
| 1000 | 407.8 | 260.2 | 428.1 | 167.9 |

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

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Впервые получен германат $\text{CaSm}_2\text{Ge}_3\text{O}_{10}$ об- жигом на воздухе в интервале 1423–1473 К сте- хиометрических смесей CaCO_3 , Sm_2O_3 и GeO_2 . Рентгенографически, методом МПР, для синте- зированных однофазных поликристаллических порошков $\text{CaSm}_2\text{Ge}_3\text{O}_{10}$ установлено, что его кри- сталлическая структура (пр. гр. $P2_1/c$, 293 К) явля- ется моноклинной с параметрами элементарной ячейки $a = 6.9779(8) \text{ \AA}$, $b = 6.92859(7) \text{ \AA}$, $c = 18.8907(2) \text{ \AA}$, $\beta = 108.3280(8)^\circ$. В области темпе- ратур 320–1000 К измерена теплоемкость образ- цов германата кальция-самария. На основе экс- периментальной зависимости $C_p = f(T)$ рассчита- ны термодинамические функции $\text{CaSm}_2\text{Ge}_3\text{O}_{10}$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Yamane H., Tanimura R., Yamada T. et al. Synthesis and Crystal Structure of $\text{CaY}_2\text{Ge}_3\text{O}_{10}$ and $\text{CaY}_2\text{Ge}_4\text{O}_{12}$ // J. Solid State Chem. 2006. V. 179. P. 289–295. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2005.10.023>
2. Lipina O.A., Surat L.L., Melkozerova M.A. et al. Synthesis, Crystal Structure and Luminescence Properties of $\text{CaY}_{2-x}\text{Eu}_x\text{Ge}_3\text{O}_{10}$ ($x = 0-2$) // J. Solid State Chem. 2013. V. 206. P. 117–121. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2013.08.002>
3. Липина О.А., Сураат Л.Л., Мелкозерова М.А. и др. Синтез, кристаллическая структура и люминесцент- ные свойства $\text{CaY}_2\text{Ge}_3\text{O}_{10}:\text{Ln}^{3+}$, $\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Tb}$ // Опти- ка и спектроскопия. 2014. Т. 116. № 5. С. 751–756. <https://doi.org/10.7868/S0030403414050134>
4. Lipina O.A., Surat L.L., Tyutyunnik A.P. et al. Synthesis and Structural Study of a New Group of Trigermanates, $\text{CaRE}_2\text{Ge}_3\text{O}_{10}$ ($\text{RE} = \text{La}-\text{Yb}$) // Cryst. Eng. Commun. 2015. P. 1–12. <https://doi.org/10.1039/c5ce00063g>
5. Липина О.А., Сураат Л.Л., Тютюник А.П. и др. Инфра- красная люминесценция $\text{CaLa}_{2-x}\text{Nd}_x\text{Ge}_3\text{O}_{10}:\text{Ho}^{3+}$, Er^{3+} // Оптика и спектроскопия. 2016. Т. 121. № 4. С. 562–568. <https://doi.org/10.7868/S0030403416100147>
6. Липина О.А., Сураат Л.Л., Бакланова Я.В. и др. Терми- ческое расширение и люминесцентные свойства три- ортогерманатов $\text{CaLa}_{2-x}\text{Eu}_x\text{Ge}_3\text{O}_{10}$ ($x = 0.0-0.6$) // ФТТ. 2018. Т. 60. № 2. С. 363–368. <https://doi.org/10.1134/S1063783418020154>
7. Lipina O.A., Surat L.L., Chufarov A.Y. et al. Upconver- sion Luminescence and Ratiometric Temperature Sensing Behavior of $\text{ER}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ -Codoped $\text{CaY}_2\text{Ge}_3\text{O}_{10}$ Germanate // Mendeleev Commun. 2021. Т. 31. № 1. С. 113–115. <https://doi.org/10.1016/j.mencom.2021.01.035>
8. Липина О.А., Сураат Л.Л., Меленцова А.А. и др. $\text{BaYb}_{2-x}\text{Er}_x\text{Ge}_3\text{O}_{10}$ и $\text{BaYb}_{2-10y}\text{Yb}_{9y}\text{Er}_y\text{Ge}_3\text{O}_{10}$: люми- несцентные свойства, перспективы использова- ния для бесконтактного определения температуры // ФТТ. 2021. Т. 63. № 7. С. 944–949. <https://doi.org/10.21883/ФТТ.2021.07.51046.050>
9. Visser J.W. A Fully Automatic Program for Finding the Unit Cell from Powder Data // J. Appl. Crystallogr. 1969. V. 2. P. 89–95.
10. Solovyov L.A. Full-Profile Refinement by Derivative Difference Minimization // J. Appl. Crystallogr. 2004. V. 37. P. 743–749. <https://doi.org/10.1107/S0021889804015638>
11. Денисова Л.Т., Иртыго Л.А., Каргин Ю.Ф. и др. Вы- сокотемпературная теплоемкость и термодинами- ческие свойства $\text{Tb}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ // Неорган. материалы. 2017. Т. 53. № 1. С. 71–73. <https://doi.org/10.7868/S0002337X17010043>
12. Денисова Л.Т., Каргин Ю.Ф., Денисов В.М. Тепло- емкость станнатов редкоземельных элементов в области 350–1000 К // Неорган. материалы. 2017. Т. 53. № 9. С. 975–981. <https://doi.org/10.7868/S0002337X17090111>
13. Maier C.G., Kelley K.K. An Equation for the Representa- tion of High Temperature Heat Content Data // J. Am. Chem. Soc. 1932. V. 54. № 8. P. 3243–3246. <https://doi.org/10.1021/ja01347a029>
14. Денисова Л.Т., Иртыго Л.А., Каргин Ю.Ф. и др. Синтез и исследование высокотемпературной теп- лоемкости $\text{Sm}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ и $\text{Eu}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ // Неорган. мате- риалы. 2018. Т. 54. № 2. С. 181–184. <https://doi.org/10.7868/S0002337X18020100>
15. Leitner J., Chuchvalec P., Sedmidubský D. et al. Estima- tion of Heat Capacities of Solid Mixed Oxides // Thermo- chim. 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)
16. Leitner J., Voňka P., Sedmidubský D., Svoboda P. Appli- cation of Neumann-Kopp Rule for Estimation of Heat Capacity of Mixed Oxides // Thermochem. Acta. 2010. V. 497. P. 7–13. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2009.08.002>
17. Кумок В.Н. Проблема согласования методов оцен- ки термодинамических характеристик // Прямые и обратные задачи химической термодинамики. Новосибирск: Наука, 1987. С. 108–123.
18. Кубашевский О., Олкокк С.Б. Металлургическая термохимия. М.: Металлургия, 1982. 392 с.
19. Mostafa A.T.M.G., Eakman J.M., Montoya M.M., Yar- bra S.L. Prediction of Heat Capacities of Solid Inor- ganic Salts from Group Contributions // Ind. Eng. Chem. Tes. 1996. V. 35. P. 343–348.
20. Leitner J., Sedmidubský D., Chuchvalec P. Prediction of Heat Capacities of Solid Binary Oxides from Group Contribution Method // Ceram.-Silic. 2002. V. 46. № 1. P. 29–32.
21. Третьяков Ю.Д. Твердофазные реакции. М.: Хи- мия, 1978. 360 с.
22. Zhang Y., Jung I.-H. Critical Evaluation of Thermody- namic Properties of Rare Earth Sesquioxides ($\text{RE} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Pm}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}, \text{Lu}, \text{Sc}$ and Y) // CALPHAD: Comp. Coupling Phase Diag. Thermochem. 2017. V. 58. P. 169–203. <https://doi.org/10.1016/j.calphad.2017.07.001>
23. Тананаев И.В., Шпурт М.Я. Химия германия. М.: Химия, 1967. 451 с.