

УДК 536.63

ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНАЯ ТЕПЛОЕМКОСТЬ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГЕРМАНАТОВ $\text{CaY}_2\text{Ge}_3\text{O}_{10}$ И $\text{CaY}_2\text{Ge}_4\text{O}_{12}$

© 2022 г. Л. Т. Денисова^{1, *}, М. С. Молокеев^{1, 2}, Ю. Ф. Каргин³,
Н. А. Галиахметова¹, В. В. Белецкий¹, В. М. Денисов¹

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

²Институт физики им. А.В. Киренского ФИЦ КНЦ СО Российской академии наук,
Академгородок, 50, Красноярск, 660036 Россия

³Институт 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 30.11.2021 г.

После доработки 01.02.2022 г.

Принята к публикации 02.02.2022 г.

По стандартной керамической технологии из CaCO_3 , Y_2O_3 , GeO_2 синтезированы германаты $\text{CaY}_2\text{Ge}_3\text{O}_{10}$ и $\text{CaY}_2\text{Ge}_4\text{O}_{12}$. Методом рентгеновской дифракции уточнена их кристаллическая структура. С использованием экспериментальных результатов, полученных при измерении высокотемпературной теплоемкости (350–1000 К) методом дифференциальной сканирующей калориметрии, рассчитаны основные термодинамические характеристики германатов.

Ключевые слова: германаты кальция-иттрия, твердофазный синтез, рентгенография, кристаллическая структура, высокотемпературная теплоемкость, термодинамические свойства

DOI: 10.31857/S0002337X22040030

ВВЕДЕНИЕ

В последнее время наблюдается устойчивый интерес к германатам $\text{CaY}_2\text{Ge}_3\text{O}_{10}$ и $\text{CaY}_2\text{Ge}_4\text{O}_{12}$, о получении которых в 2006 г. было сообщено авторами [1]. Проведенные ими дифференциальный термический и термогравиметрический анализы показали, что $\text{CaY}_2\text{Ge}_3\text{O}_{10}$ устойчив до 1653 К (предположительно имеет конгруэнтный характер плавления), тогда как $\text{CaY}_2\text{Ge}_4\text{O}_{12}$ в области 1503–1523 К разлагается на жидкую фазу и $\text{CaY}_2\text{Ge}_3\text{O}_{10}$ (инконгруэнтное плавление). Германат $\text{CaY}_2\text{Ge}_3\text{O}_{10}$ обладает моноклинной структурой (пр. гр. $P2_1/c$), $\text{CaY}_2\text{Ge}_4\text{O}_{12}$ – тетрагональной (пр. гр. $P4/nbm$) [1]. Структура первого германата исследована также в работах [2, 3]. Его кристаллохимическая формула в [1] представлена в виде $(\text{Ca}_{0.45}\text{Y}_{0.55})(\text{Ca}_{0.46}\text{Y}_{0.54})(\text{Ca}_{0.09}\text{Y}_{0.01})\text{Ge}_3\text{O}_{10}$. Изучению кристаллической структуры $\text{CaY}_2\text{Ge}_4\text{O}_{12}$ посвящены работы [4–8]. Полагая, что такие материалы могут быть использованы в фотонике в качестве преобразователей лазерного излучения [6], были проведены многочисленные исследования их оптических свойств: $\text{CaY}_2\text{Ge}_3\text{O}_{10}$ [2, 3, 9], $\text{CaY}_2\text{Ge}_4\text{O}_{12}$ [4–6, 11]. В большинстве случаев эти германаты получают твердофазным методом [2, 4–10]. В ряде случаев синтез проводят методами “мокрой” химии [2, 3, 9, 12].

Несмотря на такое внимание к данным германатам, многие их свойства к настоящему времени исследованы крайне мало. В первую очередь это относится к теплофизическим свойствам. Диаграмма состояния тройной системы $\text{CaO}-\text{Y}_2\text{O}_3-\text{GeO}_2$ полностью не построена. Имеются данные только о квазибинарной системе $\text{GeO}_2-\text{CaY}_2\text{Ge}_3\text{O}_{10}$ [1] и изотермическом сечении системы $\text{CaO}-\text{Y}_2\text{O}_3-\text{GeO}_2$ при 1473 К [13]. Для компьютерного моделирования необходимы сведения о термодинамических свойствах всех оксидных соединений, образующихся в тройной системе. Такие данные в литературе отсутствуют.

Цель данной работы – синтез и исследование высокотемпературной теплоемкости германатов $\text{CaY}_2\text{Ge}_3\text{O}_{10}$ и $\text{CaY}_2\text{Ge}_4\text{O}_{12}$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Германаты синтезировали по стандартной керамической технологии. Стехиометрические смеси предварительно прокаленных исходных компонентов – CaCO_3 – “х. ч.”, Y_2O_3 – “ос. ч.” и GeO_2 – 99.999% – гомогенизировали в планетарной шаровой мельнице РМ 100 фирмы Retsch (Германия) со стаканами и шарами из ZrO_2 в этаноле. После механоактивации в течение 6 ч при 260 об./мин об-

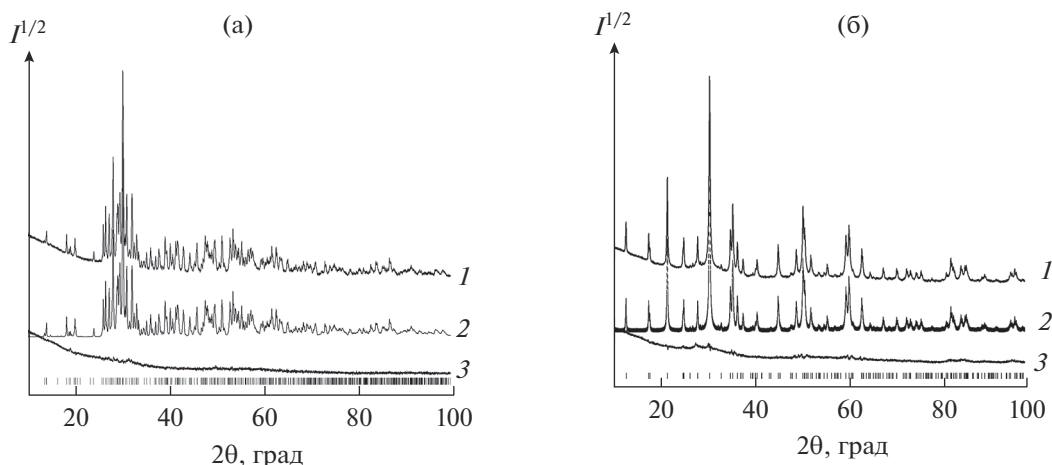


Рис. 1. Экспериментальный (1), расчетный (2) и разностный (3) профили рентгенограмм $\text{CaY}_2\text{Ge}_3\text{O}_{10}$ (а) и $\text{CaY}_2\text{Ge}_4\text{O}_{12}$ (б) после уточнения методом Ритвелда (штрихи указывают расчетные положения рефлексов).

разцы сушили и помещали в полиэтиленовые контейнеры, вакуумировали и запаивали. Затем прессовали на изостатическом прессе YLJ-CIP-20B ($P = 150$ МПа, $\tau = 5$ мин). Полученные образцы обжигали на воздухе: $\text{CaY}_2\text{Ge}_3\text{O}_{10}$ – два раза по 10 ч при 1423 К и два раза по 10 ч при 1473 К; $\text{CaY}_2\text{Ge}_4\text{O}_{12}$ – два раза по 10 ч при 1423 К. После каждого цикла образцы перетирали и снова прессовали. Для подготовки образцов к измерениям их перетирали 1 ч при 260 об./мин.

Контроль фазового состава синтезированных германатов проводили методом рентгеновской дифракции. Порошковые рентгенограммы сняты при комнатной температуре на дифрактометре X'Pert Pro MPD PANalytical (Нидерланды) на $\text{CuK}\alpha$ -излучении. Регистрацию дифрактограмм выполняли высокоскоростным детектором PIXcel с шагом 0.013° . Параметры решетки определены путем полнопрофильного уточнения методом минимизации производной разности [14].

Теплоемкость германатов измеряли с использованием термоанализатора STA 449 C Jupiter (NETZSCH, Германия) методом дифференциальной сканирующей калориметрии. Методика экспериментов аналогична описанной ранее [15].

Таблица 1. Параметры элементарной ячейки $\text{CaY}_2\text{Ge}_3\text{O}_{10}$

Источник	Настоящая работа	[1]	[2, 3]
Пр. гр.	$P2_1/c$	$P2_1/c$	$P2_1/c$
$a, \text{Å}$	6.9052(1)	6.9060(8)	6.90736(6)
$b, \text{Å}$	6.8363(1)	6.8329(8)	6.84276(5)
$c, \text{Å}$	18.7524(4)	18.752(2)	18.75830(16)
$\beta, \text{град}$	109.078(1)	109.140(3)	108.9988(5)
$V, \text{Å}^3$	836.60(3)	836.0(2)	838.353(12)
Z	4	4	4

Погрешность измерения теплоемкости не превышала 2%.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Дифрактограммы синтезированных германатов $\text{CaY}_2\text{Ge}_3\text{O}_{10}$ и $\text{CaY}_2\text{Ge}_4\text{O}_{12}$ показаны на рис. 1. Параметры их элементарных ячеек приведены в табл. 1 и 2 соответственно. Видно, что полученные результаты и данные других авторов достаточно хорошо согласуются между собой.

На рис. 2 показано влияние температуры на молярную теплоемкость $\text{CaY}_2\text{Ge}_3\text{O}_{10}$ и $\text{CaY}_2\text{Ge}_4\text{O}_{12}$. Значения C_p с ростом температуры от 350 до 1000 К закономерно увеличиваются, а отсутствие экстремумов на зависимости $C_p = f(T)$ свидетельствует об отсутствии полиморфных превращений у этих германатов в данной области температур. Установлено, что из всех уравнений, описывающих температурную зависимость твердых тел [16], лучше для исследованных соединений подходит соотношение Майера–Келли [17]

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

Для $\text{CaY}_2\text{Ge}_3\text{O}_{10}$ и $\text{CaY}_2\text{Ge}_4\text{O}_{12}$ уравнение (1) имеет соответственно следующий вид (Дж/(моль К)):

$$C_p = (368.40 \pm 1.05) + (28.42 \pm 1.10) \times 10^{-3}T - (61.91 \pm 1.12) \times 10^5 T^{-2}, \quad (2)$$

$$C_p = (419.46 \pm 0.74) + (52.14 \pm 1.10) \times 10^{-3}T - (58.11 \pm 0.80) \times 10^5 T^{-2}. \quad (3)$$

Для уравнений (2) и (3) коэффициенты корреляции равны 0.9984, а максимальное отклонение экспериментальных точек от сглаживающих кривых – 0.94.

С использованием уравнений (2) и (3) по известным термодинамическим соотношениям рассчи-

таны основные термодинамические функции исследованных германатов. Эти результаты приведены в табл. 3. Из нее следует, что значения C_p при всех исследованных температурах не превышают классический предел Дюлонга—Пти $3Rs$, где R — универсальная газовая постоянная, s — число атомов в формульной единице соединения.

Из-за отсутствия данных по теплоемкости $\text{CaY}_2\text{Ge}_3\text{O}_{10}$ и $\text{CaY}_2\text{Ge}_4\text{O}_{12}$ сравнение полученных результатов проводили с величинами, рассчитанными по различным модельным представлениям — аддитивным методом Неймана—Коппа (НК) [18, 19]: 1) расчет с использованием данных по теплоемкости оксидов CaO , Y_2O_3 , GeO_2 [18] (НК₁), 2) расчет на основе сведений по теплоемкости CaO , GeO_2 [18] и $\text{Y}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ [20] (НК₂), инкрементным методом Кумока (ИМК) [21]; методом групповых вкладов (ГВ) [22]; Келлога (К) [23]; методом Ивановой (И) [24]. Из табл. 4 следует, что лучшее согласие с экспериментом дают ИМК и НК₂. При расчете C_p методом И необходимы данные по температуре плавления (фазового перехода), которых для $\text{CaY}_2\text{Ge}_3\text{O}_{10}$ в литературе нет (для $\text{CaY}_2\text{Ge}_4\text{O}_{12}$ температура плавления приведена в работе [1]). Отметим, что особенности использования этих модельных представлений для расчета теплоемкости твердых неорганических материалов описаны нами ранее [25].

Прогнозировать температурную зависимость теплоемкости твердых неорганических веществ можно различными методами: Эрдоса и Черны [26, 27], Кубашевского [23, 26, 27], НК [19] и ГВ [22]. Поскольку для расчета зависимости $C_p = f(T)$ в последнем случае не требуется какой-либо дополнительной информации (для уравнения $C_p = a + bT + cT^{-2} + dT^2$ коэффициенты a , b , c и d приведены в виде таблиц), нами рассчитаны температурные зависимости теплоемкости $\text{CaY}_2\text{Ge}_3\text{O}_{10}$ и $\text{CaY}_2\text{Ge}_4\text{O}_{12}$ (на рис. 2 не показаны). Установлено, что при низких температурах (350–450 К) рассчитанные величины C_p близки к эксперименталь-

Таблица 2. Параметры элементарной ячейки $\text{CaY}_2\text{Ge}_4\text{O}_{12}$

Источник	Настоящая работа	[1]	[6, 8]
Пр. гр.	$P4/nbm$	$P4/nbm$	$P4/nbm$
$a = b$, Å	9.9926(2)	9.99282(6)	9.98757(9)
c , Å	5.0654(1)	5.0670(4)	5.06434(6)
V , Å ³	505.79(2)	505.97(6)	505.175
Z	2	2	2

ным значениям. С ростом температуры рассчитанные величины становятся выше экспериментальных (чем выше температура, тем больше их различие). Подобное явление отмечено как самими авторами метода ГВ [22], так и в работе [28], в которой проведен анализ применимости этого метода для расчета $C_p = f(T)$ для различных сложных оксидных соединений. Это позволяет допустить, что метод ГВ, несмотря на его простоту, не является универсальным.

На рис. 2 для сравнения с экспериментальными результатами приведены данные $C_p = f(T)$, полученные методом НК₂. Видно, что для $\text{CaY}_2\text{Ge}_3\text{O}_{10}$ наблюдается лучшее согласие с результатами экспериментов. В случае $\text{CaY}_2\text{Ge}_4\text{O}_{12}$ некоторое расхождение проявляется в области низких температур (до 750 К). Необходимые значения для расчета брали из литературы: $C_p(\text{CaO}) = f(T)$ [23, 29], $C_p(\text{GeO}_2) = f(T)$ [30] и $C_p(\text{Y}_2\text{Ge}_2\text{O}_7) = f(T)$ [20]. Особенно следует отметить следующее: расчет $C_p = f(T)$ для $\text{CaY}_2\text{Ge}_4\text{O}_{12}$ на основании полученной нами температурной зависимости теплоемкости $\text{CaY}_2\text{Ge}_3\text{O}_{10}$ (уравнение (2)) и литературных данных для GeO_2 [30] (НК₃) показал, что в этом случае наблюдается лучшее согласие с экспериментом по сравнению с НК₂ (рис. 2). Заметим, что наблюдаемые как положительные, так и отрицательные отклонения от аддитивного правила НК связывают с изменениями в частотах колебаний атомов в сложных оксидах по сравнению с простыми [31].

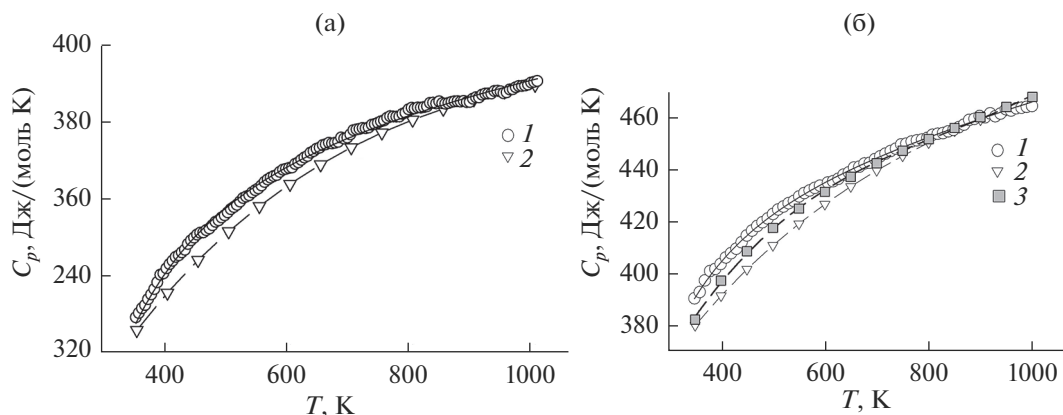


Рис. 2. Влияние температуры на молярную теплоемкость $\text{CaY}_2\text{Ge}_3\text{O}_{10}$ (а) и $\text{CaY}_2\text{Ge}_4\text{O}_{12}$ (б): экспериментальные данные (1), расчет методом НК₂ (2), НК₃ (3).

Таблица 3. Термодинамические свойства $\text{CaY}_2\text{Ge}_3\text{O}_{10}$ и $\text{CaY}_2\text{Ge}_4\text{O}_{12}$

T, K	C_p , Дж/(моль К)	$H^\circ(T) - H^\circ(350 \text{ K})$, кДж/моль	$S^\circ(T) - S^\circ(350)$, Дж/(моль К)	$-\Delta G/T^*$, Дж/(моль К)
$\text{CaY}_2\text{Ge}_3\text{O}_{10}$				
350	327.8	—	—	—
400	341.1	16.74	44.70	2.84
450	350.7	34.0	85.45	9.79
500	357.9	51.77	122.8	19.25
550	363.6	69.81	157.2	30.25
600	368.3	88.11	189.0	42.16
650	372.3	106.6	218.7	54.61
700	375.7	125.3	246.4	67.33
750	378.7	144.2	272.4	80.14
800	381.5	163.2	296.9	92.93
850	384.0	182.3	320.1	105.6
900	386.4	201.6	342.2	118.2
950	388.6	221.0	363.1	130.5
1000	390.7	240.4	383.1	142.6
$\text{CaY}_2\text{Ge}_4\text{O}_{12}$				
350	390.3	—	—	—
400	404.0	19.87	53.06	3.37
450	414.2	40.34	101.3	11.61
500	422.3	61.26	145.3	22.81
550	428.9	82.55	185.9	35.82
600	434.6	104.1	223.5	49.91
650	439.6	126.0	258.6	64.62
700	444.1	148.1	291.2	79.65
750	448.2	170.4	322.0	94.79
800	452.1	192.9	351.0	109.9
850	455.7	215.6	378.6	124.9
900	459.2	238.5	404.7	139.7
950	462.5	261.5	429.6	154.3
1000	465.8	284.7	453.4	168.7

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

Таблица 4. Сравнение данных по теплоемкости $\text{CaY}_2\text{Ge}_3\text{O}_{10}$ (уравнение (2)) и $\text{CaY}_2\text{Ge}_4\text{O}_{12}$ (уравнение (3)) с рассчитанными величинами при 298 К

C_p , Дж/(моль К)						
эксперимент	НК ₁	НК ₂	ИМК	ГВ	К	И
$\text{CaY}_2\text{Ge}_3\text{O}_{10}$						
307.2(2)	300.8 (−2.1)	313.9 (−2.2)	311.3 (+1.3)	304.2 (−1.0)	318.9 (+3.8)	—
$\text{CaY}_2\text{Ge}_4\text{O}_{12}$						
369.6(3)	352.7 (−4.6)	366.0 (−1.0)	367.7 (−0.5)	358.8 (−2.9)	375.8 (+1.7)	380 (+2.8)

Примечание. В скобках приведены отклонения Δ , %.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С использованием в качестве исходных компонентов CaCO_3 , Y_2O_3 и GeO_2 твердофазным синтезом получены германаты $\text{CaY}_2\text{Ge}_3\text{O}_{10}$ и $\text{CaY}_2\text{Ge}_4\text{O}_{12}$. Рентгенографическим методом уточнена их кристаллическая структура. Методом дифференциальной сканирующей калориметрии исследовано влияние температуры на молярную теплоемкость этих германатов. Установлено, что зависимости $C_p = f(T)$ в интервале температур 350–1000 К хорошо описываются уравнением Майера–Келли. На основании

экспериментальных данных по теплоемкости рассчитаны термодинамические функции сложных оксидных соединений $\text{CaY}_2\text{Ge}_3\text{O}_{10}$ и $\text{CaY}_2\text{Ge}_4\text{O}_{12}$.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке в рамках государственного задания на науку ФГАОУ ВО “Сибирский федеральный университет”, номер проекта FSRZ-2020-0013.

Авторы благодарят Красноярский региональный центр коллективного пользования ФИЦ КНЦ СО РАН.

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. *Липина О.А., Сурат Л.Л., Мелкозерова М.А. и др.* Синтез, кристаллическая структура и люминесцентные свойства $\text{CaY}_2\text{Ge}_3\text{O}_{10}:\text{Ln}^{3+}$, $\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Tb}$ // *Оптика и спектроскопия.* 2014. Т. 116. № 5. С. 751–756. <https://doi.org/10.7868/S0030403414050134>
3. *Lipina O.A., Surat L.L., Tyutyunnik A.P. et al.* Synthesis and Structural Study of a New Group of Trigermanates, $\text{CaRE}_2\text{Ge}_3\text{O}_{10}$ ($\text{RE} = \text{La}–\text{Yb}$) // *CrystEngComm.* 2015. P. 1–12. <https://doi.org/10.1039/c5ce00063g>
4. *Leonidov I.I., Petrov V.P., Chernyshev V.A. et al.* Structural and Vibrational Properties of the Ordered $\text{Y}_2\text{CaGe}_4\text{O}_{12}$ Germanate: A Periodic Ab Initio Study // *J. Phys. Chem. C.* 2014. V. 118. P. 8090–8101. <https://doi.org/10.1021/jp410492a>
5. *Zubkov V.G., Leonidov I.I., Tyutyunnik A.P. et al.* Luminescence in $\text{Ln}_2\text{CaGe}_4\text{O}_{12}$ under Infrared Laser Excitation // *J. Lumin.* 2009. V. 129. P. 1625–1628. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2009.03.037>
6. *Зубков В.Г., Леонидов И.И., Тютюнник А.П. и др.* Кристаллическая структура и оптические свойства германатов $\text{Ln}_2\text{Ca}(\text{GeO}_3)_4$, $\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Yb}, \text{Y}$ // *Физика твердого тела.* 2008. Т. 50. № 9. С. 1635–1641.
7. *Tarakina N.V., Zubkov V.G., Leonidov I.I. et al.* Crystal Structure of the Group of Optical Materials $\text{Ln}_2\text{MeGe}_4\text{O}_{12}$ ($\text{Me} = \text{Ca}, \text{Mn}$) // *Z. Kristallogr. Suppl.* 2009. V. 30. P. 401–406. <https://doi.org/10.1524/zksu.2009.0059>
8. *Zubkov V.G., Tarakina N.V., Leonidov I.I. et al.* Synthesis and Crystal Structure of $\text{Ln}_2\text{M}^{2+}\text{Ge}_4\text{O}_{12}$, $\text{Ln} = \text{Rare-Earth Element of Y}; \text{M} = \text{Ca}, \text{Mn}, \text{Zn}$ // *J. Solid State Chem.* 2010. V. 183. P. 1186–1194. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2010.03.027>
9. *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>
10. *Leonidov I.I., Zubkov V.G., Tyutyunnik A.P. et al.* Up-conversion Luminescence in $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ Codoped $\text{Y}_2\text{CaGe}_4\text{O}_{12}$ // *J. Alloys Compd.* 2011. V. 509. P. 1339–1346. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.10.051>
11. *Piccinelli F., Lausi A., Bettinelli M.* Structural Investigation of the New $\text{Ca}_3\text{Ln}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}$ and Dy) Compounds and Luminescence Spectroscopy // *J. Solid State Chem.* 2013. V. 205. P. 190–196. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2013.07.021>
12. *Melkozerova M.A., Tarakina N.V., Maksimova L.G. et al.* Application of Modified Pechini Method for the Synthesis of $\text{Ln}_2\text{MGe}_4\text{O}_{12}$ ($\text{Ln} = \text{Y}, \text{Eu}; \text{M} = \text{Ca}, \text{Zn}, \text{Mn}$) Optical Hosts // *J. Sol-Gel. Sci. Technol.* 2011. V. 59. P. 338–344. <https://doi.org/10.1007/s10971-011-2508-6>
13. *Леонидов И.И.* Кристаллохимический дизайн оптических материалов на основе германатов системы $\text{CaO}–\text{GeO}_2–\text{Y}_2\text{O}_3$ // Тез. докл. IX нац. кристаллохимической конф. (Суздаль. 2018). М.: Изд-во Граница, 2018. С. 69.
14. *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>
15. *Денисова Л.Т., Иртюго Л.А., Каргин Ю.Ф. и др.* Высокотемпературная теплоемкость и термодинамические 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>
16. *Чудненко К.В.* Термодинамическое моделирование в геохимии: теория, алгоритмы, программное обеспечение, приложения. Новосибирск: Гео, 2010. 287 с.
17. *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>
18. *Leitner J., Chuchvalec P., Sedmidubský D. et al.* 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)
19. *Leitner J., Voňka P., Sedmidubský D., Svoboda P.* Application of Neumann-Kopp Rule for 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>
20. *Денисова Л.Т., Иртюго Л.А., Каргин Ю.Ф. и др.* Синтез и исследование высокотемпературной теплоемкости $\text{Y}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ // *Журн. неорган. химии.* 2018. Т. 63. № 3. С. 338–340. <https://doi.org/10.7868/S0044457X1803011X>
21. *Кумок В.Н.* Проблема согласования методов оценки термодинамических характеристик // Прямые и обратные задачи химической термодинамики. Новосибирск: Наука, 1987. С. 108–123.
22. *Mostafa A.T.M.G., Eakman J.M., Montoya M.M., Yarbura S.L.* Prediction of Heat Capacities of Solid Inorganic Salts from Group Contributions // *Ind. Eng. Chem. Tes.* 1996. V. 35. P. 343–348.
23. *Кубашевский О., Олкокк С.Б.* Металлургическая термохимия. М.: Металлургия, 1982. 392 с.
24. *Иванова Л.И.* Зависимость между теплоемкостью твердых веществ и температурой первого фазового перехода // *Журн. неорган. химии.* 1961. Т. 35. № 9. С. 1809.
25. *Денисова Л.Т., Молокеев М.С., Каргин Ю.Ф. и др.* Синтез, кристаллическая структура и термодинамические свойства $\text{CuSm}_2\text{Ge}_2\text{O}_8$ // *Журн. неорган. химии.* 2021. Т. 66. № 12. С. 1700–1705. <https://doi.org/10.31857/S0044457X21120023>
26. *Морачевский А.Г., Сладков И.Б., Фирсова Е.Г.* Термодинамические расчеты в химии и металлургии. СПб.: ЛаньБ, 2018. 208 с.
27. *Моисеев Г.К., Ватолин Н.А., Маршук Л.А., Ильиных Н.И.* Температурные зависимости приведенной энергии Гиббса некоторых неорганических веществ (альтернативный банк данных АСТРА. OWN). Екатеринбург: УрО РАН, 1997. 230 с.
28. *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.
29. *Третьяков Ю.Д.* Твердофазные реакции. М.: Химия, 1978. 360 с.
30. *Тананаев И.В., Шпирт М.Я.* Химия германия. М.: Химия, 1967. 451 с.
31. *Резницкий Л.А.* Калориметрия твердого тела (структурные, магнитные, электронные превращения). М.: Изд-во МГУ, 1981. 184 с.