

Г.Н. ШАБАНОВА, докт. техн. наук, *Н.С. ЦАПКО*, *В.В. ДЕЙНЕКА*,
А.Н. КОРОГОДСКАЯ, канд. техн. наук,
И.В. ГУРЕНКО, канд. техн. наук, НТУ «ХПИ»

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ТРОЙНЫХ СОЕДИНЕНИЙ СИСТЕМЫ $BaO - Al_2O_3 - Fe_2O_3 - SiO_2$

У статті наведені результати досліджень термодинамічно стійких потрійних сполук системи $BaO - Al_2O_3 - Fe_2O_3 - SiO_2$. Створено базу термодинамічних даних: ентальпій, ентропій та коефіцієнтів рівняння теплоємності, необхідних для дослідження багатокомпонентних систем, до складу яких входять потрійні сполуки системи $BaO - Al_2O_3 - Fe_2O_3 - SiO_2$.

The results of researches of thermodynamically stable ternary compounds of $BaO - Al_2O_3 - Fe_2O_3 - SiO_2$ system are given. The base of the thermodynamic data (enthalpies, entropies and equation factors of the thermal capacity) which are necessary for research of the multicomponent systems with ternary compounds of $BaO - Al_2O_3 - Fe_2O_3 - SiO_2$ system in their composition is created.

Изучение твердофазных процессов, протекающих в сырьевых смесях при изменении температуры, позволяет судить о принципиальной возможности и преимущественной вероятности протекания реакций, кроме этого, дают возможность обосновать основные технологические параметры целенаправленного синтеза материалов с заданными свойствами. Для целенаправленного синтеза барийсодержащих вяжущих материалов нового класса с заданными свойствами, оценки твердофазных реакций, протекающих в оксидных системах, включающих оксид бария, в частности в четырехкомпонентной системе $BaO - Al_2O_3 - Fe_2O_3 - SiO_2$, целесообразно проведение термодинамического анализа.

Однако, выполнение необходимых расчетов возможно только при наличии необходимых исходных данных, а именно: ΔH_{298}^0 – изменение энтальпии образования соединения при 298 К; S_{298}^0 – энтропия вещества при 298 К; ΔG_{298}^0 – изменение энергии Гиббса образования соединения при 298 К, а также уравнения зависимости теплоемкости во всем температурном интервале. В связи с тем, что в справочной литературе отсутствуют термодинамические данные для многих барийсодержащих соединений, были рассчитаны исходные термодинамические константы для ферросиликатов и алюмосиликатов бария.

Расчет исходных термодинамических величин был произведен с использованием известных методик. Стандартные теплоты образования ΔH^0_{298} определялись с привлечением методов, изложенных в работах [1, 2]. Результаты расчетов представлены в табл. 1.

Проведены расчеты стандартных энтропий по полуэмпирической формуле Истмена и Яцимирского. На возможность использования таких методик для данного типа соединений указывает Бережной А.С. в своей работе [3]. Так же, были проведены дополнительные расчеты стандартных энтропий по формулам Вуда Б. и Фрейзера Дж. [4], согласно которым энтропию соединения можно оценить по совокупности значений энтропий оксидов, составляющих данное соединение, с учетом эмпирической поправки на разницу в объемах. Результаты расчетов приведены в табл. 1.

Таблица 1

Термодинамические константы тройных соединений системы BaO – Al₂O₃ – Fe₂O₃ – SiO₂

Соединение	$-\Delta H^0_{298}$, кДж/моль	Источник	$-\Delta G^0_{298}$, кДж/моль	Источник	S^0_{298} , Дж/моль К	Источник
BaO	558,15	5	528,44	5	70,29	5
α -BaCO ₃	1218,80	5	1138,89	187	112,13	5
CO ₂	393,51	5	394,38	5	213,94	5
Fe ₂ O ₃	821,36	5	739,61	5	89,96	5
γ -Al ₂ O ₃	1637,20	5	1541,39	5	52,51	5
α -Al ₂ O ₃	1675,61	5	1582,33	5	50,92	5
α -SiO ₂	910,44	5	856,05	5	-	
β -SiO ₂	911,07	5	856,67	5	42,09	5
BaAl ₂ Si ₂ O ₈	4273,58	6	-		200,72	6
Ba ₃ Al ₆ Si ₂ O ₁₆	8875,9	6	-		441,88	6
BaAl ₂ SiO ₆	3278,37	6	-		164,105	6
Ba ₄ Fe ₂ Si ₄ O ₁₅	7033,14	7	-		525,55	7
Ba ₃ Fe ₆ Si ₂ O ₁₆	6261,19	7	-		557,14	7

В основе метода Ландия Н.А. [8] лежит связь между теплоемкостями твердых веществ и энтропиями. В соответствии с указанным методом были определены уравнения зависимости теплоемкости от температуры $C_p = f(T)$ рассматриваемых веществ. Расчет теплоемкостей был выполнен как для сложных кислородных соединений, состоящих из твердых оксидов, не имеющих полиморфных превращений. Результаты расчетов констант уравнений теплоемкости барийсодержащих соединений приведены в табл. 2.

Таблица 2

Константы уравнений теплоемкости соединений системы BaO – Al₂O₃ – Fe₂O₃ – SiO₂

Соединение	C _p = a + b * T + c * T ⁻² , Дж/моль · К			Источник	Интервал температур, К	Источник
	a	b · 10 ³	- c · 10 ⁻⁵			
BaO	53,30	4,35	8,3	5	298-1270	5
α-BaCO ₃	86,96	48,99	11,97	5	До 1079	5
β-BaCO ₃	154,91	-	-	5	1079-1241	5
γ-BaCO ₃	163,29	-	-	5	выше 1241	5
CO ₂	44,14	9,04	8,54	5	298-2500	5
Fe ₂ O ₃	98,28	77,82	14,85	5	298-950	5
Fe ₂ O ₃	150,62		-	5	950-1050	5
	132,63			5	1050-1750	5
γ-Al ₂ O ₃	68,49	46,44	-	5	-	
α-Al ₂ O ₃	114,77	12,08	35,44	5	298-1800	5
α-SiO ₂	60,29	8,17	-	5	848-2000	5
β-SiO ₂	46,94	34,31	11,30	5	298-848	5
BaAl ₂ Si ₂ O ₈	260,75	61,4	-	6	298-1863	6
	979,22	-304,6	-	6	1863-2013	6
Ba ₃ Al ₆ Si ₂ O ₁₆	576,43	171,5	131,92	6	298-1823	6
BaAl ₂ SiO ₆	264,97	19,37	188,53	6	298-1823	6
Ba ₄ Fe ₂ Si ₄ O ₁₅	131,57	28,008	25,325	7	298-100916	7
Ba ₃ Fe ₆ Si ₂ O ₁₆	142,25	29,712	27,855	7	298-1027,98	7

Все термодинамические константы, полученные в настоящей работе расчетным путем, принимаются нами в первом приближении, в связи с отсутствием в справочной литературе таковых. Для получения более точных значений термодинамических констант необходимы соответствующие калориметрические измерения.

В литературе нами не обнаружены исходные термодинамические константы для тройных алюмосиликатов бария BaAl₂Si₂O₈, Ba₃Al₆Si₂O₁₆ и BaAl₂SiO₆.

Уравнение зависимости теплоемкости от температуры C_p = f (T) рассматриваемых веществ были определены с помощью метода Ландия Н.А. [8]. Результаты расчетов представлены в табл. 1 и 2.

Уравнения зависимости теплоемкости от температуры C_p = f (T) имеют вид [6]:

$$\text{для BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8: \quad C_p = 260,75 + 0,0614 T$$

$$\text{с учетом полиморфизма} \quad C_p = 979,22 + 0,3046 T$$

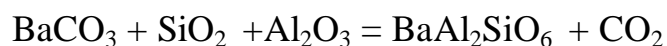
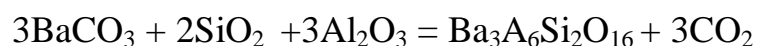
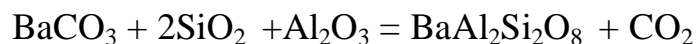
$$\begin{aligned} \text{для Ba}_3\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{16}: & \quad C_p = 576,43 + 0,1715 T - 13192152 T^{-2} \\ \text{для BaAl}_2\text{SiO}_6: & \quad C_p = 264,97 + 0,01935 T - 18853104 T^{-2} \end{aligned}$$

Графическая интерпретация зависимости теплоемкости от температуры для тройных соединений представлена на рис. 1.

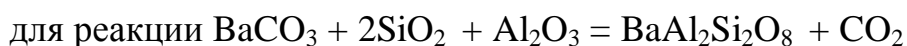
Как видно из приведенных данных, наибольший изгиб кривых для алюмосиликатов бария наблюдается в интервале температур 473-873 К. При температурах выше 873 К зависимости $C_p = f(T)$ имеют практически линейный характер. Для цельзиана $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ кривая зависимости теплоемкости имеет скачок при температуре полиморфного перехода 1863 К.

Выполнены термодинамические расчеты твердофазных реакций изменения свободной энергии Гиббса от температуры. Расчет проводился по методикам, приведенным в работе [5].

Рассчитаны коэффициенты уравнений зависимости изменения свободной энергии Гиббса в интервале температур для следующих реакций:



Расчеты проведены с учетом полиморфного превращения Al_2O_3 при температуре, близкой 1500 К и перехода SiO_2 в различные модификации при 573, 870 и 1470 К. Также учитывались полиморфные превращения BaCO_3 при 1079 и 1241 К. При расчете ΔG образования тройного соединения $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ учтен его полиморфный переход при 1863 К:



в интервале температур 298 – 573 К:

$$\Delta G = 7368,759 + 363,9368T - 1300500T^{-1} + 0,046759T^2 - 55,56001T \ln T$$

в интервале температур 573 – 870 К:

$$\Delta G = 4171,338 + 168,1703T - 171500T^{-1} + 0,020615T^2 - 28,86T \ln T$$

в интервале температур 870 – 1079 К:

$$\Delta G = -6687,583 + 169,5534T - 171500T^{-1} + 0,23545T^2 - 35,7T \ln T$$

в интервале температур 1079 – 1241 К:

$$\Delta G = -1211413 - 376,7074T + 427000T^{-1} - 0,00095T^2 + 32,71T \ln T$$

в интервале температур 1241 – 1470 К:

$$\Delta G = -1208933 - 432,4272T + 427000T^{-1} - 0,00095T^2 + 41,02999T \ln T$$

в интервале температур 1470 – 1500 К:

$$\Delta G = -1214461 - 473,5247T + 427000T^{-1} - 0,00346T^2 + 47,38999T \ln T$$

в интервале температур 1500 – 1863 К:

$$\Delta G = -1151893 - 793,181T - 1345000T^{-1} - 0,02064T^2 + 93,66999T \ln T$$

в интервале температур 1863 – 2000 К:

$$\Delta G = -1349746 + 3909,412T - 1345000T^{-1} + 0,16236T^2 - 624,8T \ln T$$

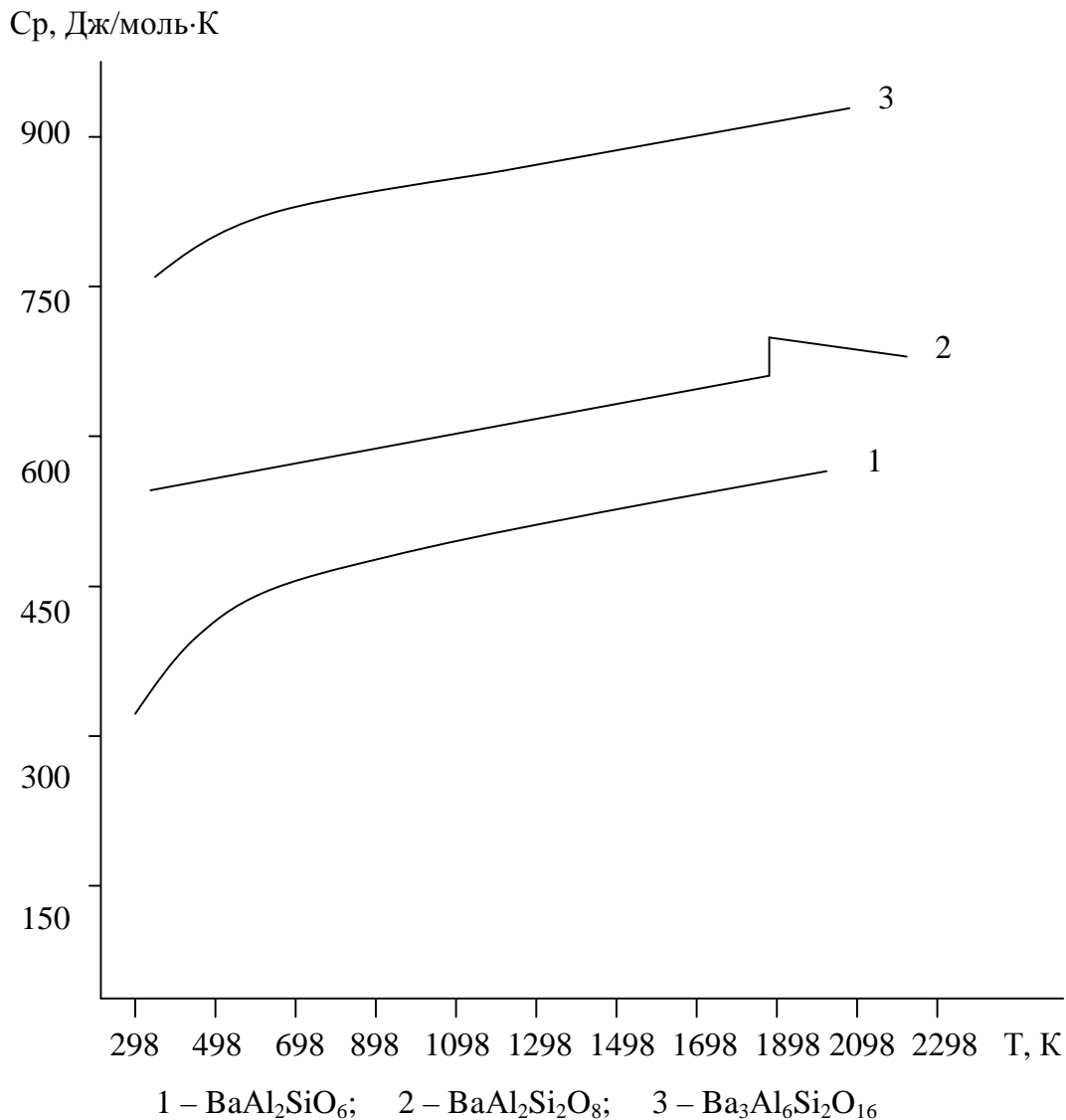


Рис. 1. Графическая зависимость теплоемкости алюмосиликатов бария от температуры

для реакции $3\text{BaCO}_3 + 3\text{Al}_2\text{O}_3 + 2\text{SiO}_2 = \text{Ba}_3\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{16} + 3\text{CO}_2$

в интервале температур 298 – 573 К:

$$\Delta G = 263113,2 + 1377,182T + 4952500T^{-1} + 0,078135T^2 - 148,62 T \ln T$$

в интервале температур 573 – 870 К:

$$\Delta G = 259915,8 + 1143,007T + 6081500T^{-1} + 0,051955T^2 - 121,92 T \ln T$$

в интервале температур 870 – 1079 К:

$$\Delta G = 249056,9 + 1184,39T - 6081500T^{-1} + 0,054885T^2 - 128,36 T \ln T$$

в интервале температур 1079 – 1241 К:

$$\Delta G = -3365118 - 454,3925T + 7877000T^{-1} - 0,0186T^2 + 75,67001 T \ln T$$

в интервале температур 1241 – 1470 К:

$$\Delta G = -3357680 - 621,5519T + 7877000T^{-1} - 0,0186T^2 + 100,63 T \ln T$$

в интервале температур 1470 – 1500 К:

$$\Delta G = -3363208 - 662,6494T + 7877000T^{-1} - 0,02111T^2 + 106,99 T \ln T$$

в интервале температур 1500 – 1700 К:

$$\Delta G = -3175503 - 1635,388T + 2561000T^{-1} - 0,07265T^2 + 245,83 T \ln T$$

для реакции $\text{BaCO}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2 = \text{BaAl}_2\text{SiO}_6 + \text{CO}_2$

в интервале температур 298 – 573 К:

$$\Delta G = 557,488 + 774,9161T + 8690500T^{-1} + 0,05067T^2 - 106,72 T \ln T$$

в интервале температур 573 – 870 К:

$$\Delta G = -1041,227 + 667,8282T + 9255000T^{-1} + 0,03758T^2 - 93,37 T \ln T$$

в интервале температур 870 – 1079 К:

$$\Delta G = -6470,665 + 678,5197T + 9255000T^{-1} + 0,039045T^2 - 96,59 T \ln T$$

в интервале температур 1079 – 1241 К:

$$\Delta G = -1211196 + 132,259T + 9853500T^{-1} + 0,01455T^2 - 28,58 T \ln T$$

в интервале температур 1241–1470 К:

$$\Delta G = -1208716 + 76,53921T + 9853500T^{-1} + 0,01455T^2 - 20,26001 T \ln T$$

в интервале температур 1470 – 1500 К:

$$\Delta G = -1211480 + 55,99043T + 9853500T^{-1} + 0,013295T^2 - 17,0800 T \ln T$$

в интервале температур 1500 – 1700 К:

$$\Delta G = -1148912 - 265,2558T + 8081500T^{-1} - 0,003885T^2 + 29,1999 T \ln T$$

Графическая зависимость энергии Гиббса от температуры для тройных соединений приведена на рис. 2.

Анализ полученных данных показывает, что все тройные соединения алюмосиликатов бария начинают образовываться в интервале температур 900 – 1100 К. Термодинамически наиболее устойчивым является соединение $\text{Ba}_3\text{Al}_6\text{Si}_3\text{O}_{16}$. Проведенные расчеты подтверждают существование в системе $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ всех тройных алюмосиликатов бария [9].

В системе $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ было сделано предположение о существовании тройных соединений по аналогии подобных систем: $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$; $\text{CaO} - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$; $\text{MgO} - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$; $\text{SrO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ [10]. Однако, проведенные экспериментальные исследования позволили остановить свой выбор только на двух системах $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$; $\text{MgO} - \text{Fe}_2\text{O}_3 -$

SiO₂, так как синтез тройных соединений, аналогичных по химическому составу тройным соединениям в системах CaO – Fe₂O₃ – SiO₂; SrO – Al₂O₃ – SiO₂, не дал положительных результатов.

В соответствии с вышеизложенным, необходимо было более подробно остановиться на установлении возможности наличия и образования ферросиликатов бария в системе BaO – Al₂O₃ – Fe₂O₃ – SiO₂.

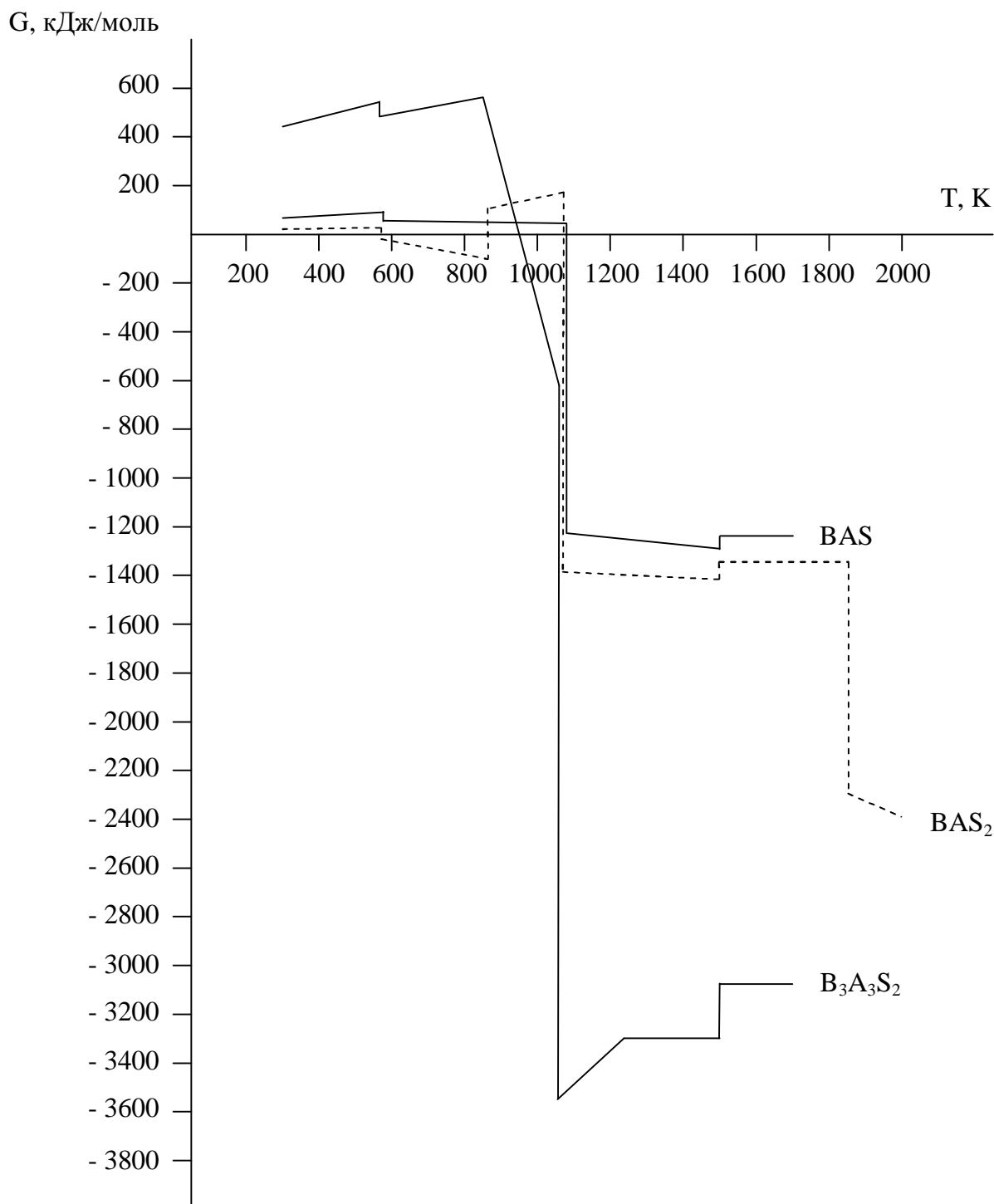


Рис. 2. Графическая зависимость ΔG (Т) для алюмосиликатов бария системы BaO – Al₂O₃ – Fe₂O₃ – SiO₂

Были проведены теоретические исследования по факту существования тройных соединений [7], рассчитаны исходные термодинамические константы этих соединений. Термодинамические константы тройных ферросиликатов бария представлены табл. 1 и 2.

Уравнения зависимости теплоемкости от температуры $C_p = f(T)$ [11] имеют вид:

$$\text{для Ba}_4\text{Fe}_2\text{Si}_4\text{O}_{15} \quad C_p = 131,57 + 0,028008 \cdot T - 2532539,6 \cdot T^{-2}$$

$$\text{для Ba}_3\text{Fe}_6\text{Si}_2\text{O}_{16} \quad C_p = 142,25 + 0,0297125 \cdot T - 2785568,8 \cdot T^{-2}$$

Проведен расчет изменения свободной энергии Гиббса от температуры для соединений $\text{Ba}_4\text{Fe}_2\text{Si}_4\text{O}_{15}$ и $\text{Ba}_3\text{Fe}_6\text{Si}_2\text{O}_{16}$ по методике, изложенной в работе [5], который производился в интервале температур 298 – 1750 К с учетом полиморфных превращений BaCO_3 – при температуре 1079 и 1241 К, Fe_2O_3 – при 950 и 1050 К, а SiO_2 – при 848 К. Результаты расчетов энергии Гиббса представлены в табл. 3.

В результате термодинамического анализа получены уравнения зависимости свободной энергии Гиббса от температуры, их графическая интерпретация представлена на рис. 3.

Таблица 3

Зависимость энергии Гиббса от температуры для тройных соединений системы $\text{BaO} - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$

Температура, К	Энергия Гиббса, кДж/моль.	
	$\text{Ba}_4\text{Fe}_2\text{Si}_4\text{O}_{15}$	$\text{Ba}_3\text{Fe}_6\text{Si}_2\text{O}_{16}$
300	532,58	217,41
848	177,67	99,72
848	186,47	104,16
950	126,64	64,82
950	134,65	96,45
1050	78,24	64,66
1050	76,92	51,37
1079	60,69	41,75
1079	- 7,17	- 9,15
1241	- 97,56	- 61,85
1241	- 108,22	- 69,84
1750	- 371,05	- 212,16

Для реакции получения силикоферритов бария изменение энергии Гиббса от температуры с учетом полиморфизма имеет вид:

для реакции $4 \text{BaCO}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 + 4 \text{SiO}_2 = \text{Ba}_4\text{Fe}_2\text{S}_4\text{iO}_{15} + 4 \text{CO}_2$

в интервале температур 298 – 848 К

$$\Delta G(T) = 707321,4 - 93,41 \cdot T \cdot \ln T + 128,76 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 + 16,075 \cdot 10^5 \cdot (T)^{-1} - 106,16 \cdot T$$

$$\Delta G(298) = 532582,7 \text{ Дж/ моль}$$

$$\Delta G(848) = 177670,3 \text{ Дж/ моль}$$

в интервале температур 848 – 950 К

$$\Delta G(T) = 700895,3 - 40,01 \cdot T \cdot \ln T + 76,38 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 + 38,68 \cdot 10^5 \cdot (T)^{-1} - 407 \cdot T$$

$$\Delta G(298) = 186470,1 \text{ Дж/ моль}$$

$$\Delta G(848) = 126639,1 \text{ Дж/ моль}$$

в интервале температур 950 – 1050 К

$$\Delta G(T) = 708053,96 + 12,33 \cdot T \cdot \ln T + 34,465 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 + 46,1 \cdot 10^5 \cdot (T)^{-1} - 725,97 \cdot T$$

$$\Delta G(298) = 134653 \text{ Дж/ моль}$$

$$\Delta G(848) = 78236 \text{ Дж/ моль}$$

в интервале температур 1050 – 1079 К

$$\Delta G(T) = 703577,5 - 5,66 \cdot T \cdot \ln T + 47,425 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 + 46,1 \cdot 10^5 \cdot (T)^{-1} - 611,42 \cdot T$$

$$\Delta G(298) = 76920 \text{ Дж/ моль}$$

$$\Delta G(848) = 60691 \text{ Дж/ моль}$$

в интервале температур 1079 – 1241 К

$$\Delta G(T) = 822637,4 + 265,94 \cdot T \cdot \ln T - 50,455 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 + 70,02 \cdot 10^5 \cdot (T)^{-1} - 2577,9 \cdot T$$

$$\Delta G(298) = -7176 \text{ Дж/ моль}$$

$$\Delta G(848) = -97562 \text{ Дж/ моль}$$

в интервале температур 1241 – 1750 К

$$\Delta G(T) = 852460,9 + 299,42 \cdot T \cdot \ln T - 50,455 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 + 70,02 \cdot 10^5 \cdot (T)^{-1} - 2849,02 \cdot T$$

$$\Delta G(298) = -108220 \text{ Дж/ моль}$$

$$\Delta G(848) = -371051 \text{ Дж/ моль}$$

для реакции $3 \text{BaCO}_3 + 3 \text{Fe}_2\text{O}_3 + 2 \text{SiO}_2 = \text{Ba}_3\text{Fe}_6\text{Si}_2\text{O}_{16} + 3 \text{CO}_2$

в интервале температур 298 – 848 К

$$\Delta G(T) = 480139,6 - 78,17 \cdot T \cdot \ln T + 148,745 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 + 19,54 \cdot 10^5 \cdot (T)^{-1} - 50,37 \cdot T$$

$$\Delta G(298) = 217410 \text{ Дж/ моль}$$

$$\Delta G(848) = 99720 \text{ Дж/ моль}$$

в интервале температур 848 – 950 К

$$\Delta G(T) = 476926,5 - 51,47 \cdot T \cdot \ln T + 122,555 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 + 30,84 \cdot 10^5 \cdot (T)^{-1} - 200,74 \cdot T$$

$$\Delta G(298) = 104162 \text{ Дж/ моль}$$

$$\Delta G(848) = 64818 \text{ Дж/ моль}$$

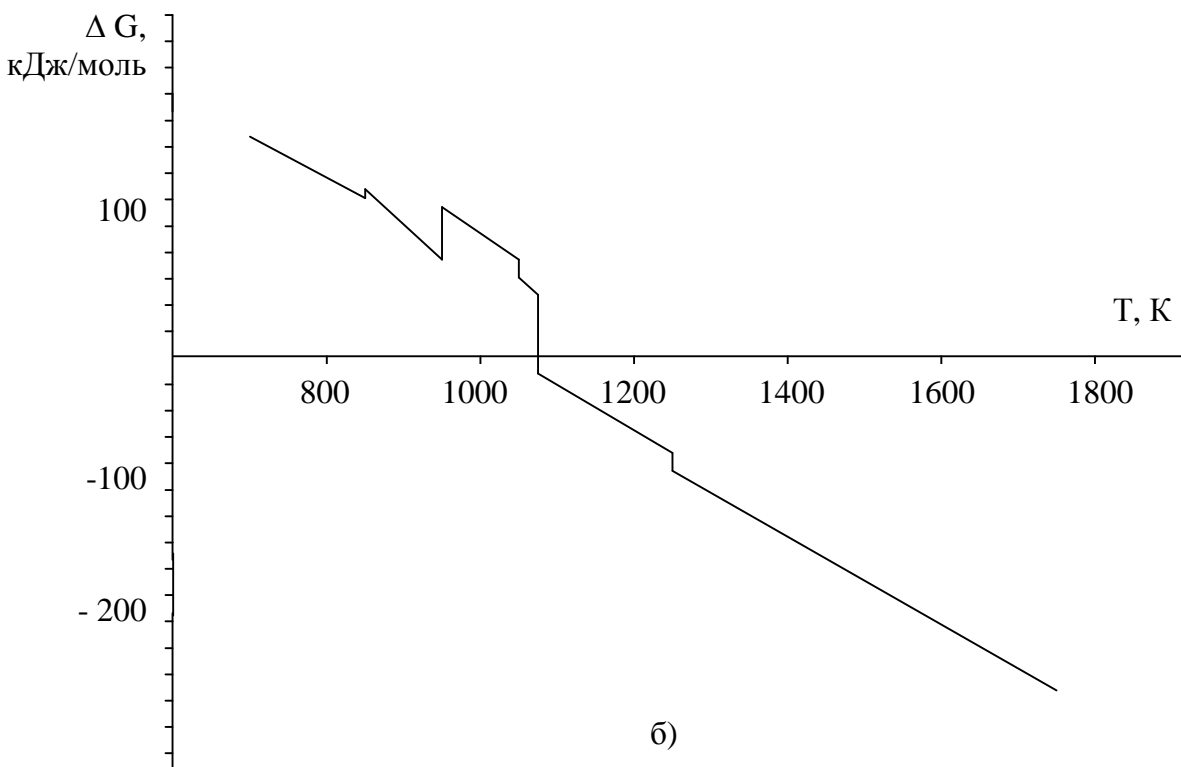
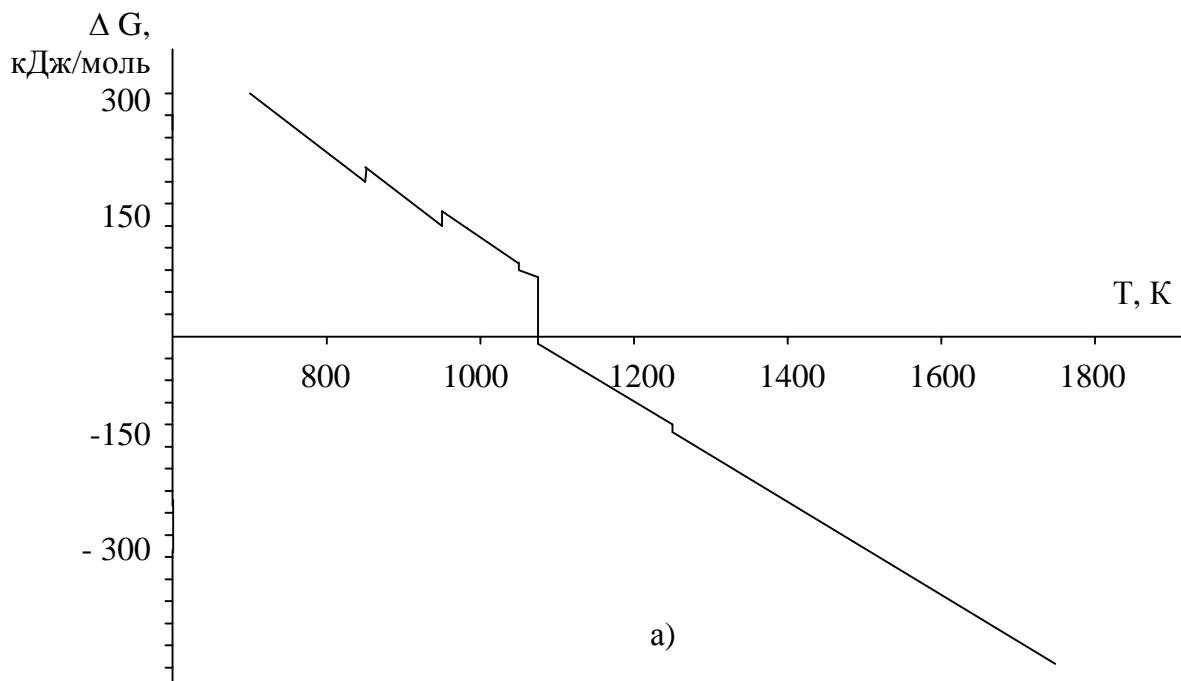


Рис. 3. Зависимость энергии Гиббса от температуры:
 а) для соединения $Ba_4Fe_2Si_4O_{15}$; б) для соединения $Ba_3Fe_6Si_2O_{16}$

в интервале температур 950 – 1050 К

$$\Delta G(T) = 498402,7 + 105,55 \cdot T \cdot \ln T + 5,28 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 + 53,115 \cdot 10^5 \cdot (T)^{-1} - 1157,71 \cdot T$$

$$\Delta G(298) = 96449 \text{ Дж/ моль}$$

$$\Delta G(848) = 64664 \text{ Дж/ моль}$$

в интервале температур 1050 – 1079 К

$$\Delta G(T) = 484973,1 + 51,58 \cdot T \cdot \ln T + 35,705 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 + 53,115 \cdot 10^5 \cdot (T)^{-1} - 814,08 \cdot T$$

$$\Delta G(298) = 51372 \text{ Дж/ моль}$$

$$\Delta G(848) = 41754 \text{ Дж/ моль}$$

в интервале температур 1079 – 1241 К

$$\Delta G(T) = 574268 + 255,28 \cdot T \cdot \ln T - 37,705 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 + 71,055 \cdot 10^5 \cdot (T)^{-1} - 2288,94 \cdot T$$

$$\Delta G(298) = -9146 \text{ Дж/ моль}$$

$$\Delta G(848) = -61852 \text{ Дж/ моль}$$

в интервале температур 1241 – 1750 К

$$\Delta G(T) = 596635,7 + 280,39 \cdot T \cdot \ln T - 37,705 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 + 71,0552 \cdot 10^5 \cdot T^{-1} - 2492,28 \cdot T$$

$$\Delta G(298) = -169845 \text{ Дж/ моль}$$

$$\Delta G(848) = -212157 \text{ Дж/ моль}$$

Анализируя произведенные расчеты можно сделать вывод о том, что

Таким образом, в результате проведенных исследований рассчитаны исходные термодинамические константы и сформирована термодинамическая база данных барийсодержащих тройных соединений в четырехкомпонентной системе BaO – Al₂O₃ – Fe₂O₃ – SiO₂.

Список литературы: 1. *Шукарев С.А.* О термической устойчивости окислов марганца и железа // Уч. зап. ЛГУ: Серия химическая. – 1945. – Вып. 7, № 79. – С. 197-203. 2. *Морачевский А.Г., Сладков И.Б.* Термодинамические расчеты в металлургии. – М.: Металлургия, 1985. – 136 с. 3. *А.С. Бережной.* Многокомпонентные системы окислов.- К.: Наукова думка, 1970.-541 с. 4. *Вуд Д., Фрейзер Л.* Термодинамика для геологов. – М.: Мир, 1981.– 180 с. 5. *Бабушкин В.И., Матвеев Г.М., Мчедлов – Петросян О.П.* Термодинамика силикатов. – М.: Стройиздат, 1986. – 408 с. 6. *Шабанова Г.Н., Казмина Н.В., Быканов С.Н.* Термодинамическая оценка взаимных реакций в системе BaO – Al₂O₃ – SiO₂ // Вестник Харьковского государственного политехнического университета. – Харьков: ХГПУ. - 1999. – Вып. 33. – С. 29-32. 7. *Шабанова Г.Н., Гуренко И.В., Быканов С.Н.* Термодинамический анализ реакций в системе BaO – Fe₂O₃ – SiO₂ // Сборник научных трудов ОАО «УкрНИИОгнеупоров им. А.С. Бережного». – Харьков: Каравелла, 2001. - № 101. – С. 120-126. 8. *Ландия Н.А.* Расчет высокотемпературных теплоемкостей твердых неорганических веществ по стандартной энтропии. – Тбилиси: Изд-во АН ГрузССР, 1962. – 223 с. 9. *Шабанова Г.Н., Быканов С.Н., Казмина Н.В.* Термодинамические свойства некоторых соединений системы BaO – Al₂O₃ // Вестник Харьковского государственного политехнического университета. – Х.:ХГПУ. - 1999. – Вып. 26. – С. 33-37. 10. *Ходжабалян Г.Г., Милль Б.В.* Система SrO – Ga₂O₃ – GeO₂ // Журнал неорганической химии. – 1987. - Т. 32, вып. 2. – С.449 - 453. 11. *Lin H.C., Foster W.R.* Phase in system BaO-Al₂O₃-SiO₂ // Amer. Mineralogist. – 1969. – Vol. 53, № 1-2. – P. 134- 139.

Поступила в редколлегию 20.05.08 г.