

РАСЧЕТ ПАРАМЕТРОВ СТРУКТУРЫ И ЭНТАЛЬПИИ ОБРАЗОВАНИЯ ХРОМШПИНЕЛЕЙ*

А.В. Роцин, А.Г. Рябухин, В.Е. Роцин, А.Д. Дрозин

Хромшпинелиды, представляющие собой минералы переменного состава группы шпинели 2-3 ($MeO \cdot Me_2O_3$), являются главными промышленными минералами хромовых руд [1,2]. Близость кристаллохимических свойств катиона Cr^{3+} и свойств катионов Fe^{3+} и Al^{3+} определяет возможность широкого изоморфного замещения трехзарядных катионов. Кроме того, близость свойств и возможность широкого изоморфного замещения двухзарядных катионов Mg^{2+} и Fe^{2+} , присутствующих чаще других в промышленных рудах хрома, а также возможность окисления двухзарядного катиона железа до трехзарядного с последующим замещением части катионов хрома делают состав природных шпинелидов весьма разнообразным. Изменение состава соединения влечет за собой изменение свойств, в том числе важных с технологической точки зрения. В частности, термодинамическую устойчивость соединения характеризует энтальпия его образования, и чем более отрицательна энтальпия образования, тем устойчивее соединение и тем больше энергии необходимо затратить на восстановление металлов из этого соединения. Исследовать экспериментально структурные и термодинамические свойства хромшпинелидов всей гаммы возможных составов представляется чрезвычайно большой и трудновыполнимой задачей. До сих пор отсутствуют и расчетные методы определения структурных и термодинамических констант соединений переменного состава, какими являются природные хромшпинелиды.

Разработанная и использованная ранее [3-5] для определения структурных и термодинамических констант низших оксидов алюминия математическая модель расчета позволяет определять эффективные радиусы простых и сложных ионов, нейтральных аддендов, структурных фрагментов, параметров кристаллических решеток соединений, формирующихся в кубической сингонии, а также энтальпию их образования. В модели принято и обосновано деление сложных веществ на фрагменты. В частности, нормальные оксидные шпинели типа 2-3 представляются в виде $Me^{2+}[Me^{3+}_2O_4]$. В случае комплексных шпинелей, в частности хромшпинелидов, образованных катионами нескольких металлов, нормальные шпинели можно представить в виде $Me^I Me^II [Me^III Me^IV Cr_2 O_4]$. В соответствии с принятой в химии комплексных соединений практикой компоненты, заключенные

в скобки [], рассматриваются как составляющие внутреннюю сферу, а находящиеся за этими скобками - как компоненты внешней сферы.

Согласно разработанной модели межструктурное расстояние r_p (расстояние между центрами фрагментов шпинели) определяется по формуле

$$r_p = \alpha d, \quad (1)$$

где α - геометрический фактор, который включает в себя структурные константы, характерные для октаэдрической (1/4) и тетраэдрической ($8/3\sqrt{3}$) структур, d - параметр кристаллической решетки.

С учетом этих величин $r_p = \frac{1}{4} \cdot \frac{8}{3\sqrt{3}} \cdot d = 0,3849 \cdot d$,

откуда $d = r_p / 0,3849$.

Чтобы рассчитать межструктурное расстояние r_p , сначала по формуле

$$r_{[1]} = r_{cp_{in}} + \frac{(r_{DMe_{in}^{3+}} - r_{DMe_{ex}^{2+}}) \cdot r_{cp_{in}} \cdot r_{O^{2-}}^0}{(r_{DMe_{in}^{3+}} - r_{DMe_{ex}^{2+}}) \cdot r_{cp_{in}} - (r_{O^{2-}}^0)^2} \quad (2)$$

необходимо определить размер внутренней сферы $r_{[1]}$. В этой формуле $r_{cp_{in}}$ - средний радиус катионов

во внутренней сфере $r_{cp_{in}} = \frac{x r_{Fe^{3+}} + y r_{Al^{3+}} + z r_{Cr^{3+}}}{2}$,

$r_{O^{2-}}^0$ - минимальный радиус аниона $O^{2-} = 1,35806 \text{ \AA}$,

r_{Din} и r_{Dex} - дебаевские радиусы экранирования иона внутренней сферы и наружного катиона. Для нормальной шпинели со структурой сфалерита ZnS радиус экранирования наружного иона Me^{2+}

$$r_{Dex} = r_{DZnS} \cdot 3\sqrt{2} = 17,581767 \cdot 3\sqrt{2} = 74,59312 \text{ \AA},$$

а внутреннего

$$r_{Din} = r_{DZnS} \cdot 2(1 + \sqrt{3}) = 17,581767 \cdot 2(1 + \sqrt{3}) = 96,06856 \text{ \AA}.$$

После определения $r_{[1]}$ рассчитываем

$$r_{cp_{ex}} = i r_{Mg^{2+}} + j r_{Fe^{2+}}$$

(здесь $r_{cp_{ex}}$ - средний радиус катиона во внешней сфере) и по уравнению

$$r_p = r_{cp_{ex}} + \frac{r_{DMe_{ex}^{2+}} \cdot r_{cp_{ex}} \cdot r_{[1]}}{r_{DMe_{ex}^{2+}} \cdot r_{cp_{ex}} - r_{[1]}^2} \quad (3)$$

находим межструктурное расстояние, а затем и параметр решетки.

Результаты расчета геометрических констант, в свою очередь, позволяют оценить энтальпию

образования кристаллических оксидов и энтальпию их кристаллических решеток.

По определению энергия (энтальпия) кристаллической решетки представляет собой разность энтальпии образования газообразных ионов компонентов с соответствующими коэффициентами и энтальпии образования химического соединения в кристаллическом виде

$$\Delta_p H^0(\text{Me}_n\text{A}_m) = n \cdot \Delta_f H^0(\text{Me}^{m+}_r) + m \cdot \Delta_f H^0(\text{A}^{n-}_r) - \Delta_f H^0(\text{Me}_n\text{A}_m \text{кр}). \quad (4)$$

Энтальпии образования газообразных ионов определены с известной точностью. Поэтому для определения энтальпии образования кристаллического соединения - $\Delta_f H^0(\text{Me}_n\text{A}_m \text{кр})$ требуется найти энтальпию кристаллической решетки.

Согласно [3] энтальпию кристаллической решетки можно представить в виде суммы двух слагаемых

$$\Delta_p H(\text{Me}_x\text{A}_y) = \Delta H_0 + \Delta H_{вз}. \quad (5)$$

Здесь ΔH_0 - энтальпия нулевого уровня, от которого идет отсчет. Величина ΔH_0 постоянна для данного типа кристаллической структуры, зарядов частиц и их электронного строения. $\Delta H_{вз}$ - энтальпия взаимодействия, учитывающая взаимодействие частиц, которое зависит от величины их зарядов, строения и определяет структуру кристаллической решетки.

Примем, что отсчет ведется от простейших атомов водорода. Тогда [4]

$$\Delta H_0 = N_A \cdot \frac{e^2}{\pi a_0} \cdot 10^{-8} \cdot 10^{-3} \cdot f_1(Z),$$

где $N_A = 6,022045 \cdot 10^{23}$ моль⁻¹ - число Авогадро, $e = 4,803242 \cdot 10^{-10}$ CGSE ($r^{1/2} \text{см}^{3/2} \text{с}^{-1}$), 10^{-8} и 10^{-3} - численные коэффициенты перевода единиц в систему СИ, $a_0 = 0,52912 \cdot 10^{-8}$ см - борковский радиус атома водорода, $f_1(Z)$ - функция структуры и заряда (включает в себя произведение $Z_{ex}^2 \cdot Z_m^2$).

$$\Delta H_{вз} = N_A \cdot \frac{e^2}{\pi r_p} \cdot A_M \cdot 10^{-8} \cdot 10^{-3} \cdot f_2(Z),$$

где A_M - число Маделунга (для структуры ZnS $A_M = 1,63806$), $f_2(Z)$ - функция структуры и заряда (включает в себя произведение

$$Z_{ex} \cdot Z_m \left(\frac{Z_{ex}^2 - 1}{Z_{ex}^2 + 1} \right)^{1/2} \cdot \text{КЧ},$$

где КЧ - координационное число). Для шпинелей, включающих d-элементы, после подстановки численных величин получим

$$\begin{aligned} \Delta H^0(\text{Me}_n\text{A}_m) &= 114,1741(2 \cdot 3)^2 + \\ &+ \frac{1087,4125}{r_p} \cdot 1,63806 \cdot 2 \cdot 3 \left(\frac{4-1}{4+1} \right)^{1/2} \cdot 6 = \\ &= 4110,268 + \frac{49670,9255}{r_p}. \end{aligned} \quad (6)$$

Определив по уравнению (6) энтальпию решетки и учитывая, что для нормальной шпинели $\text{Mg}_i\text{Fe}_j[\text{Fe}_x\text{Al}_y\text{Cr}_z\text{O}_4]$ уравнение (4) принимает вид

$$\begin{aligned} \Delta_p H^0(\text{Me}_n\text{A}_m) &= i \Delta_f H^0(\text{Mg}^{2+}_r) + j \Delta_f H^0(\text{Fe}^{2+}_r) + \\ &+ x \Delta_f H^0(\text{Fe}^{3+}_r) + y \Delta_f H^0(\text{Al}^{3+}_r) + z \Delta_f H^0(\text{Cr}^{3+}_r) + \\ &+ 4 \Delta_f H^0(\text{O}^{2-}_r) - \Delta_f H^0(\text{Me}_n\text{A}_m \text{кр}), \end{aligned} \quad (7)$$

находим энтальпию образования кристаллической хромшпинели.

Таким образом, для проведения расчетов по изложенной методике необходимо знать ионные радиусы и энтальпию образования ионов элементов, входящих в состав шпинели. Ионные радиусы компонентов и энтальпия образования иона O^{2-} определены ранее [3, 4], энтальпию образования остальных ионов заимствовали из литературы [6, 7]:

Ионы	Mg ²⁺	Cr ²⁺	Fe ²⁺
Радиус, Å	0,71864	0,70102	0,75152
-Δ _f H ⁰ , кДж/моль	2347,235	5634,978	2946,662

Ионы	Fe ³⁺	Al ³⁺	O ²⁻
Радиус, Å	0,72510	0,58917	1,35806
-Δ _f H ⁰ , кДж/моль	5703,913	5473,387	1069,128

В качестве примера в таблице приведены результаты расчета параметров структуры и энтальпии образования нормальной шпинели $(\text{Mg}_i^{2+}\text{Fe}_j^{2+})[(\text{Fe}_x^{3+}\text{Al}_y^{3+}\text{Cr}_z^{3+})_2\text{O}_4]$ при значениях $i = 1$ и $j = 0$. Значения параметров x , y и z в расчетах изменяли таким образом, чтобы составы располагались по сечениям треугольника Fe^{3+} - Al^{3+} - Cr^{3+} вдоль линий Fe^{3+} -B, Al^{3+} -A и Cr^{3+} -C (рис. 1).

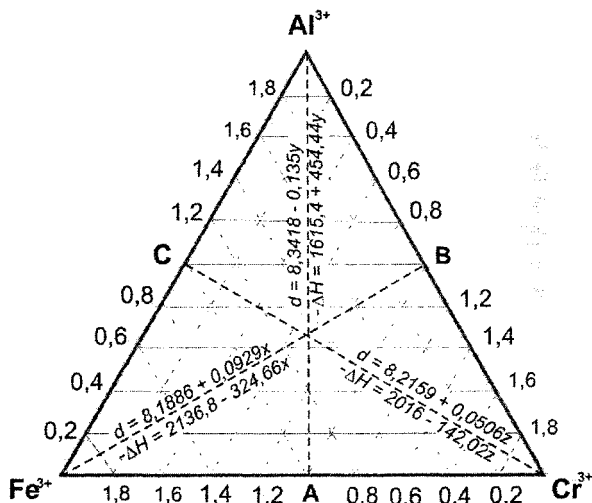


Рис. 1. Составы шпинели $\text{Mg}^{2+}[(\text{Fe}_x^{3+}\text{Al}_y^{3+}\text{Cr}_z^{3+})_2\text{O}_4]$, для которых в таблице приведен расчет структурных и термохимических констант, и уравнения параметра решетки и энтальпии образования кристаллической шпинели соответствующего состава

Из результатов расчета следует, что вдоль каждого из выбранных сечений треугольника составов параметр кристаллической решетки и энтальпия образования шпинели изменяются по линейному закону, хотя уравнения (2) и (3) не являются строго линейными. Вместе с тем, математический анализ показал, что изменение структурных и термических характеристик при изменении состава

Результаты расчета параметров структуры и энергии образования
магнохромшпинели состава $Mg[Fe_xAl_yCr_zO_4]$

	$Mg[Fe_xAl_yCr_zO_4]$	$r_p, \text{Å}$	$d, \text{Å}$	$\Sigma\Delta_f H_{(гас)}$	$\Delta_p H$	$-\Delta_f H_{(шпинели)}$
Система магнохромпикатит – магноферрихромпикатит – магноферрит (линия В – Fe^{3+})						
1	$Mg[Fe_0 Al_{1,0} Cr_{1,0} O_4]$	3,15245	8,19031	17732,11	19866,55	2134,44
2	$Mg[Fe_{0,05} Al_{0,975} Cr_{0,975} O_4]$	3,15411	8,19462	17739,59	19858,25	2118,65
3	$Mg[Fe_{0,1} Al_{0,95} Cr_{0,95} O_4]$	3,15578	8,19896	17747,08	19849,92	2102,84
4	$Mg[Fe_{0,2} Al_{0,9} Cr_{0,9} O_4]$	3,15914	8,20769	17762,05	19833,19	2071,13
5	$Mg[Fe_{0,3} Al_{0,85} Cr_{0,85} O_4]$	3,16252	8,21649	17777,03	19816,34	2039,313
6	$Mg[Fe_{0,4} Al_{0,8} Cr_{0,8} O_4]$	3,16594	8,22537	17792,00	19799,39	2007,38
7	$Mg[Fe_{0,5} Al_{0,75} Cr_{0,75} O_4]$	3,16939	8,23432	17806,97	19782,33	1975,35
8	$Mg[Fe_{0,6} Al_{0,7} Cr_{0,7} O_4]$	3,17286	8,24335	17821,95	19765,17	1943,22
9	$Mg[Fe_{0,7} Al_{0,65} Cr_{0,65} O_4]$	3,17636	8,25244	17836,92	19747,92	1910,99
10	$Mg[Fe_{0,8} Al_{0,6} Cr_{0,6} O_4]$	3,17989	8,26161	17851,89	19730,57	1878,67
11	$Mg[Fe_{0,9} Al_{0,55} Cr_{0,55} O_4]$	3,18344	8,27084	17866,86	19713,13	1846,26
12	$Mg[Fe_{1,0} Al_{0,5} Cr_{0,5} O_4]$	3,18702	8,28014	17881,84	19695,60	1813,76
13	$Mg[Fe_{1,2} Al_{0,4} Cr_{0,4} O_4]$	3,19426	8,29895	17911,78	19660,29	1748,50
14	$Mg[Fe_{1,5} Al_{0,25} Cr_{0,25} O_4]$	3,20530	8,32763	17956,77	19606,73	1650,02
15	$Mg[Fe_{1,8} Al_{0,1} Cr_{0,1} O_4]$	3,21656	8,35687	18001,62	19552,51	1550,88
16	$Mg[Fe_{2,0} Al_0 Cr_0 O_4]$	3,22417	8,37666	18031,57	19516,03	1484,45
Система магноферрихромит – магноферрихромпикатит – магнопикатит (линия А – Al^{3+})						
17	$Mg[Fe_{1,0} Al_0 Cr_{1,0} O_4]$	3,21274	8,34697	17962,63	19570,83	1608,19
18	$Mg[Fe_{0,95} Al_{0,10} Cr_{0,95} O_4]$	3,20695	8,33190	17943,03	19598,78	1655,75
19	$Mg[Fe_{0,9} Al_{0,2} Cr_{0,9} O_4]$	3,20120	8,31698	17923,42	19626,57	1703,14
20	$Mg[Fe_{0,85} Al_{0,3} Cr_{0,85} O_4]$		8,30221	17903,82	19654,17	1750,35
21	$Mg[Fe_{0,8} Al_{0,4} Cr_{0,8} O_4]$	3,18989	8,28760	17884,21	19681,58	1797,37
22	$Mg[Fe_{0,75} Al_{0,5} Cr_{0,75} O_4]$	3,18433	8,27314	17864,60	19708,80	1844,19
23	$Mg[Fe_{0,7} Al_{0,6} Cr_{0,7} O_4]$	3,17883	8,25884	17845,00	19735,80	1890,80
24	$Mg[Fe_{0,65} Al_{0,7} Cr_{0,65} O_4]$	3,17339	8,24471	17825,39	19762,58	1937,18
25	$Mg[Fe_{0,6} Al_{0,8} Cr_{0,6} O_4]$	3,16801	8,23075	17805,79	19789,13	1983,34
26	$Mg[Fe_{0,55} Al_{0,9} Cr_{0,55} O_4]$	3,16271	8,21696	17786,18	19815,44	2029,25
27	$Mg[Fe_{0,5} Al_{1,0} Cr_{0,5} O_4]$	3,15747	8,20336	17766,57	19841,49	2074,91
28	$Mg[Fe_{0,4} Al_{1,2} Cr_{0,4} O_4]$	3,14721	8,17670	17727,36	19892,78	2165,41
29	$Mg[Fe_{0,3} Al_{1,4} Cr_{0,3} O_4]$	3,13725	8,15082	17688,15	19942,88	2254,73
30	$Mg[Fe_{0,2} Al_{1,6} Cr_{0,2} O_4]$	3,12760	8,12576	17648,94	19991,70	2342,76
31	$Mg[Fe_{0,1} Al_{1,80} Cr_{0,1} O_4]$	3,11830	8,10159	17609,73	20039,10	2429,36
32	$Mg[Fe_0 Al_{2,0} Cr_0 O_4]$	3,10935	8,07834	17570,52	20084,93	2514,41
Система магнохромит – магноферрихромпикатит – магноферрипикатит (линия $Cr^{3+} - C$)						
33	$Mg[Fe_{0,0} Al_{0,0} Cr_{2,0} O_4]$	3,20153	8,31782	17893,70	19625,01	1731,31
34	$Mg[Fe_{0,05} Al_{0,05} Cr_{1,9} O_4]$	3,19950	8,31257	17889,07	19634,81	1745,74
35	$Mg[Fe_{0,1} Al_{0,1} Cr_{1,8} O_4]$	3,19749	8,30733	17884,43	19644,59	1760,15
36	$Mg[Fe_{0,2} Al_{0,2} Cr_{1,6} O_4]$	3,19348	8,29692	17875,17	19664,08	1788,91
37	$Mg[Fe_{0,3} Al_{0,3} Cr_{1,4} O_4]$	3,18951	8,28659	17865,90	19683,47	1817,56
38	$Mg[Fe_{0,4} Al_{0,4} Cr_{1,2} O_4]$	3,18556	8,27634	17856,64	19702,76	1846,12
39	$Mg[Fe_{0,5} Al_{0,5} Cr_{1,0} O_4]$	3,18165	8,26617	17847,37	19721,94	1874,57
40	$Mg[Fe_{0,6} Al_{0,6} Cr_{0,8} O_4]$	3,17776	8,25608	17838,10	19741,02	1902,91
41	$Mg[Fe_{0,7} Al_{0,7} Cr_{0,6} O_4]$	3,17391	8,24608	17828,84	19759,99	1931,14
42	$Mg[Fe_{0,8} Al_{0,8} Cr_{0,4} O_4]$	3,17009	8,23616	17819,57	19778,84	1959,26
43	$Mg[Fe_{0,9} Al_{0,9} Cr_{0,2} O_4]$	3,16631	8,22632	17810,31	19797,57	1987,26
44	$Mg[Fe_{1,0} Al_{1,0} Cr_{0,0} O_4]$	3,16256	8,21658	17801,04	19816,17	2015,13

описываются линейными уравнениями с высокой точностью (рис. 2). Это означает, что в трехмерном пространстве «состав $(Fe_x^{3+}Al_y^{3+}Cr_z^{3+})_2$ – свойство» изменение свойств (межцентренное расстояние фрагментов, параметр решетки, энтальпия взаимодействия, энтальпия решетки, энтальпия

образования кристаллической шпинели) можно также с высокой степенью достоверности описать уравнениями плоскости. Для нахождения уравнения соответствующей плоскости достаточно знать значения свойства в вершинах треугольника составов, что не представляет труда определить по

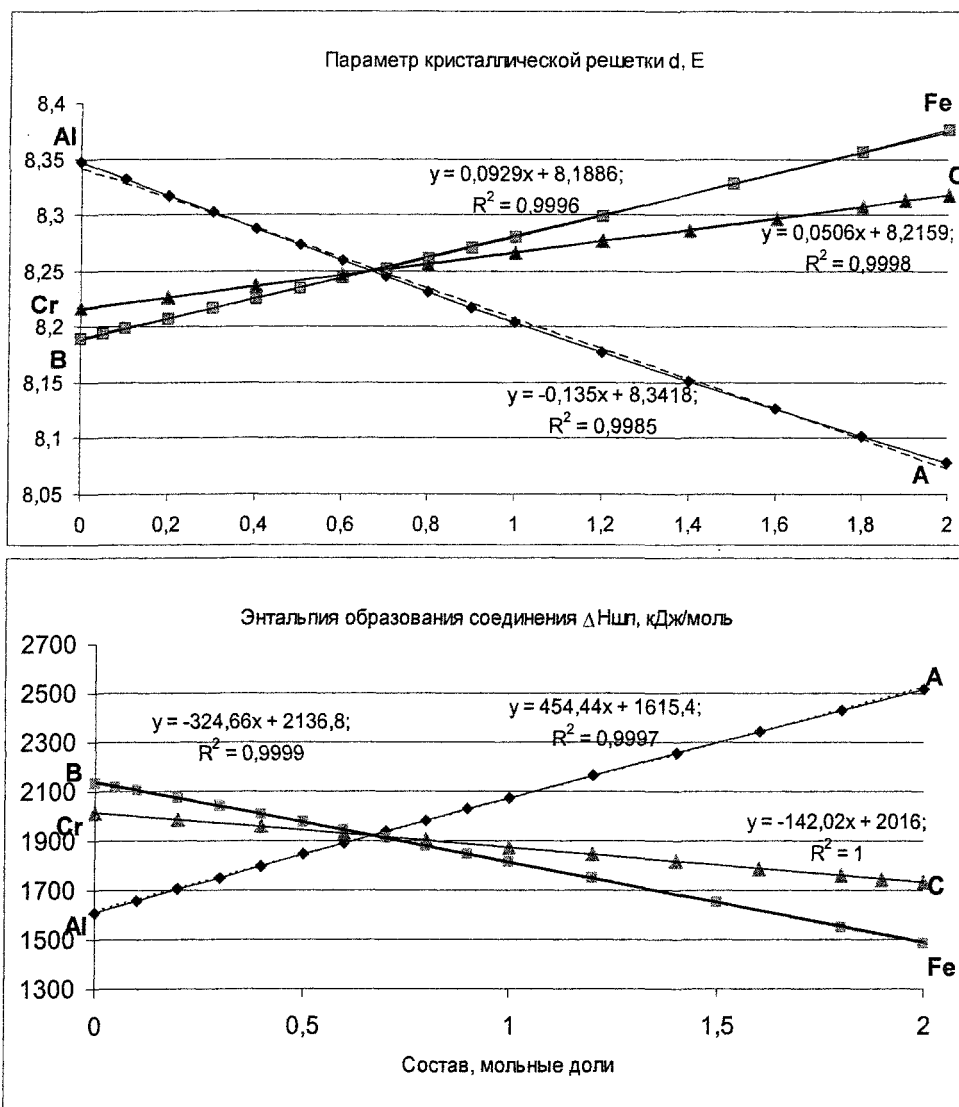


Рис. 2. Изменение параметра кристаллической решетки и энтальпии образования кристаллической шпинели $Mg^{2+}[(Fe_x^{3+}Al_y^{3+}Cr_z^{3+})_2O_4]$ при изменении состава по линиям Fe^{3+} –B, Al^{3+} –A и Cr^{3+} –C треугольника составов (рис. 1)

изложенной выше методике. Определив свойства в этих точках, из уравнения плоскости можно определить проекцию одинаковых значений свойства (параметра решетки или энтальпии) на треугольник составов.

На рис. 3 приведены проекции сечений плоскости свойств (параметра решетки и энтальпии образования) плоскостями сечений с одинаковым значением этих свойств на треугольник составов. С использованием приведенных на рис. 3 данных можно определить эти свойства хромшпинелей состава $Mg[Fe_xAl_yCr_zO_4]$ при любом соотношении трехзарядных катионов.

Аналогичные расчеты параметров структуры и энтальпии образования шпинели состава $(Mg_i^{2+}Fe_j^{2+})[(Fe_x^{3+}Al_y^{3+}Cr_z^{3+})_2O_4]$ при других значениях i и j показали, что замена во внешней сфере катиона Mg^{2+} катион Fe^{2+} едет к изменению свойств соединения также по линейному закону. На рис. 4 приведены проекции сечений плоскости

свойств шпинели на треугольник составов при $i = 0$ и $j = 1$. Из сравнения данных, представленных на рис. 3 и 4 следует, что характер изменения свойств магношпинелей $Mg[Fe_xAl_yCr_zO_4]$ и феррошпинелей $Fe[Fe_xAl_yCr_zO_4]$ аналогичен, однако линии проекций одинаковых значений свойств при $i = 1$ и $j = 0$ на треугольник составов $(Fe_x^{3+}Al_y^{3+}Cr_z^{3+})_2$ не параллельны. Это означает, что свойства (параметр решетки, энтальпию решетки, энтальпию образования соединения и др.) шпинелей $(Mg_i^{2+}Fe_j^{2+})[(Fe_x^{3+}Al_y^{3+}Cr_z^{3+})_2O_4]$ можно отобразить в виде непараллельных плоскостей, положение и наклон каждой из которых определяется соотношением количества катионов Mg^{2+} и Fe^{2+} во внешней сфере, т.е. значениями i и j . Совокупность плоскостей складывается в косую трехгранную призму, опирающуюся на треугольник составов $(Fe_x^{3+}Al_y^{3+}Cr_z^{3+})_2$. На рис. 5 приведена развёртка боковой поверхности таких призм, описывающих в пространстве совокупность соответствующих

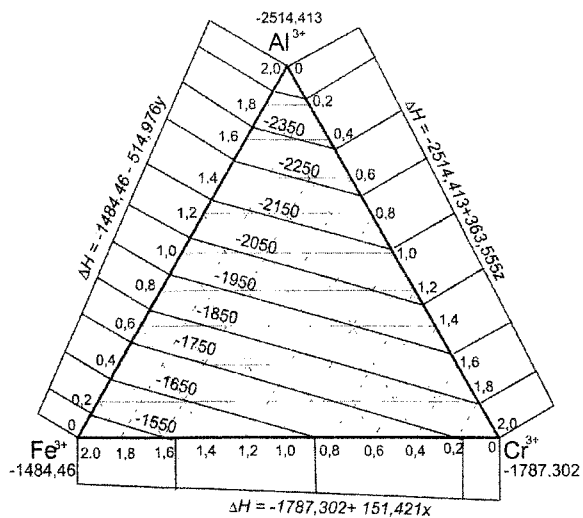
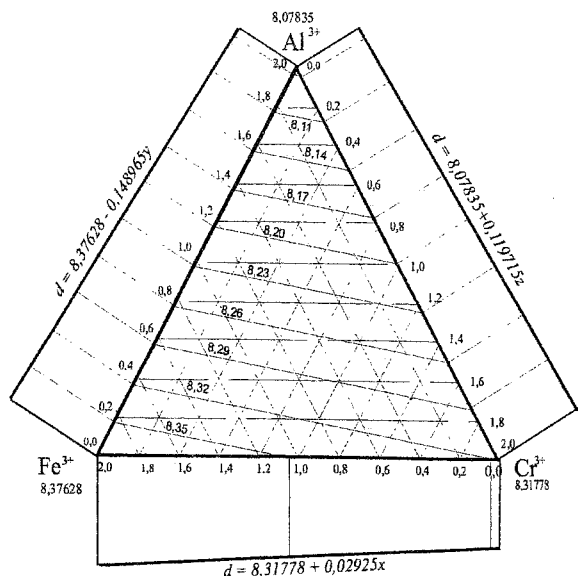


Рис. 3. Проекция уровней параметра решетки и энтальпии образования шпинели $Mg[Fe_xAl_yCr_zO_4]$ на плоскость составов

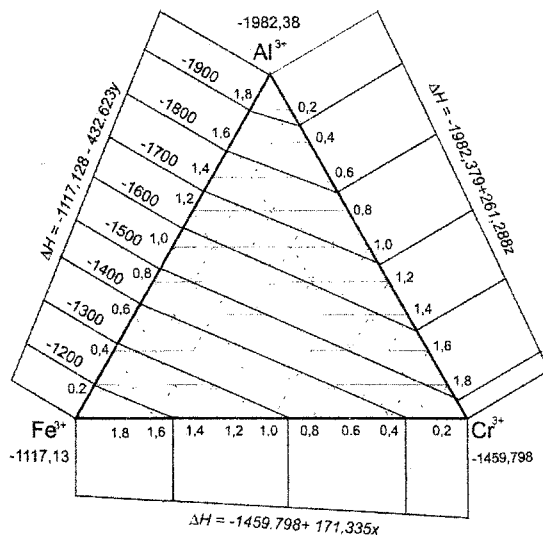
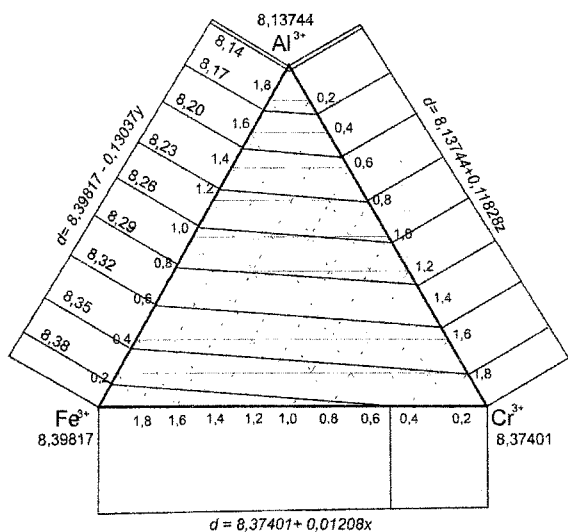


Рис. 4. Проекция уровней параметра решетки и энтальпии образования шпинели $Fe[Fe_xAl_yCr_zO_4]$ на плоскость составов

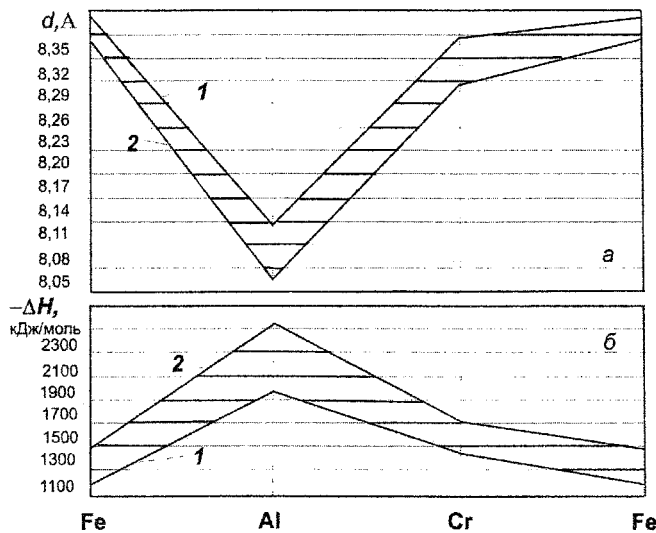


Рис. 5. Развертка боковой поверхности призм состав – параметр решетки (а) и состав – энтальпия образования кристаллической шпинели $(Mg_i^{2+}Fe_j^{2+})[(Fe_x^{3+}Al_y^{3+}Cr_z^{3+})_2O_4]$ (б): 1 – при $i = 0$; 2 – при $j = 0$

параметров для всех значений переменных коэффициентов i, j, x, y и z комплексной шпинели состава $(Mg_i^{2+}Fe_j^{2+})[(Fe_x^{3+}Al_y^{3+}Cr_z^{3+})_2O_4]$.

Как уже отмечалось, базовые расчетные формулы 2 и 3, полученные на основе физических представлений о структуре шпинелей, в принципе не являются уравнениями первого порядка. Поэтому интерпретация свойств плоскостью вносит некоторую ошибку в построение рис. 3 и 4. Математический анализ погрешности, вызванной отклонением изменения свойств при изменении состава от линейных зависимостей, показал, что обусловленная этим ошибка при определении структурных параметров не превышает 1,8 % (относительных), а накопленная ошибка при расчете энтальпии образования кристаллической решетки не превышает 19,3 %. По нашему мнению, это позволяет с приемлемой точностью определять параметры структуры и термодинамические свойства хромишпинелей даже без проведения трудоемких расчетов.

Выводы:

1. Показана применимость методики расчета структурных и термодинамических параметров химических соединений по разработанной ранее модели применительно к комплексным хромишпинелям.

2. Рассчитаны межструктурное расстояние и параметр решетки, а также энтальпия решетки и энтальпия образования комплексных шпинелей ряда составов.

3. Установлен линейный характер изменения анализируемых параметров с изменением состава.

4. Построены диаграммы состав - параметр решетки и состав - энтальпия образования комплексных хромишпинелей состава $(Mg_i^{2+}Fe_j^{2+})[(Fe_x^{3+}Al_y^{3+}Cr_z^{3+})_2O_4]$.

Литература

1. Павлов Н.В., Кравченко Г.Г., Чупрынина И.И. Хромиты Кемпирсайского плутона. - М.: Наука, 1968. - 197 с.
2. Теоретические основы процессов производства углеродистого феррохрома из уральских руд/ В.П. Чернобровым, И.Ю. Пашкеев, Г.Г. Михайлов и др. - Челябинск: Изд-во ЮУрГУ, 2004. - 346 с.
3. Рябухин А.Г. Эффективные ионные радиусы структурных составляющих шпинелей// Высокотемпературные расплавы. ЧНЦ УрО РАН-ЧГТУ. 1996. - № 1.- С. 39-41.
4. Рябухин А.Г. Эффективные ионные радиусы. Энтальпия кристаллической решетки. Энтальпия гидротации ионов: Монография. - Челябинск: Изд-во ЮУрГУ, 2000. - 115 с.
5. Рябухин А.Г., Рощин В.Е., Рощин А.В. Расчет структурных и термодинамических констант низших оксидов алюминия// Вестник ЮУрГУ. Серия «Металлургия». - 2005. - Вып. 6. - № 10(50). - С. 27-33.
6. Термодинамические константы веществ: Справочник в 10 вып./ Под ред. В.П. Глушко. - М.: АН СССР, 1972. - Вып. VI. - 369 с.
7. Термодинамические константы веществ: Справочник в 10 вып./ Под ред. В.П. Глушко. - М.: АН СССР, 1974. - Вып. VII. - 343 с.