

## ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КАССИТЕРИТА $\text{SnO}_2(\text{к})$ В ОБЛАСТИ 0–1500 К

© 2004 г. В. М. Гуревич\*, К. С. Гавричев\*\*, В. Е. Горбунов\*\*, В. Б. Поляков\*,  
С. Д. Минеев\*, Л. Н. Голушина\*\*

\*Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН  
119991 Москва ГСП-1, Косыгина, 19

\*\*Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН  
117907 Москва, Ленинский просп., 31

Поступила в редакцию 02.07.2002 г.

Методом адиабатической калориметрии измерена теплоемкость  $\text{SnO}_2(\text{к})$  в области 13.40–336.88 К. На основании этих измерений рассчитаны величины теплоемкости, энтропии и изменения энтальпии в интервале температур 0–336 К и давлении 1 бар. При  $T = 298.15$  К эти термодинамические свойства имеют следующие значения:  $C_p^0(298.15 \text{ К}) = 55.24 \pm 0.03 \text{ Дж моль}^{-1} \text{ К}^{-1}$ ,  $S^0(298.15 \text{ К}) = 51.82 \pm 0.07 \text{ Дж моль}^{-1} \text{ К}^{-1}$ ,  $H^0(298.15 \text{ К}) - H^0(0 \text{ К}) = 8.806 \pm 0.005 \text{ кДж моль}^{-1}$ . Согласованы величины  $H^0(T) - H^0(0)$   $\text{SnO}_2(\text{к})$  в низко- и высокотемпературной областях с помощью оригинальной методики, на базе наших и литературных данных. Предложено уравнение для изменения энтальпии  $H^0(T) - H^0(0)$  в интервале 336–1500 К, и на основании его рассчитаны значения  $C_p^0(T)$  и  $S^0(T)$  и  $H^0(T) - H^0(0)$   $\text{SnO}_2(\text{к})$  для этих температур.

Термодинамические свойства  $\text{SnO}_2(\text{к})$  являются ключевыми для соединений олова. В природе диоксид олова широко распространен, как минерал касситерит, который относится к важнейшим оловянным рудам. Поэтому термодинамические (и в частности калориметрические) исследования этого минерала представляют несомненный интерес.

Наиболее ранние измерения теплоемкости касситерита (согласно [1]) выполнены Реньо (1811 г.), Нейманом (1831 г.) и Коппом (1865 г.). Реньо определил среднюю теплоемкость для интервала 289.15–371.15 К и нашел, что  $\bar{C}_p = 58.83 \text{ Дж моль}^{-1} \text{ К}^{-1}$ . Нейман получил близкий результат:  $\bar{C}_p = 58.70 \text{ Дж моль}^{-1} \text{ К}^{-1}$  (273.15–373.15 К), Копп в более узком интервале температур (289.15–290.15 К) определил, что  $\bar{C}_p = 56.36 \text{ Дж моль}^{-1} \text{ К}^{-1}$  (рис. 1).

В 1929 г. Миллар измерил теплоемкость  $\text{SnO}_2(\text{к})$  в области 71.8–289.4 К методом адиабатической калориметрии [2]. Почти одновременно с ним Хюттиг [3] в работе, посвященной исследованию теплоемкости водных и безводных диоксидов Sn, Th и Zr, привел значения  $C_p^0(T)$   $\text{SnO}_2(\text{к})$  для пяти температур (рис. 1). В 1936 г. Капустинский и др. [1] методом сброса определили высокотемпературные энтальпии  $H^0(T) - H^0(298.15 \text{ К})$  касситерита

та в интервале 595.15–1495.65 К, на основании которых рассчитали для указанной области зависимость теплоемкости  $\text{SnO}_2(\text{к})$  от температуры в форме уравнения Майера-Келли (рис. 2 и 3):

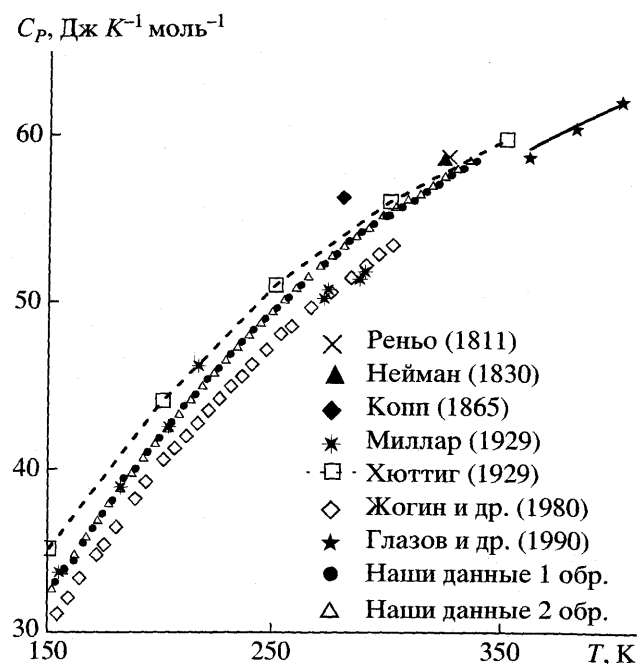


Рис. 1. Результаты экспериментальных исследований теплоемкости касситерита в области 150–400 К (данные различных авторов).

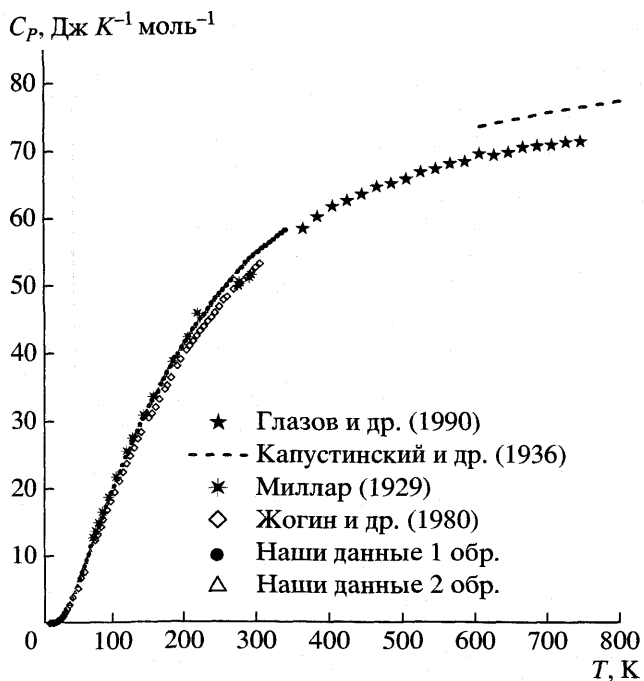


Рис. 2. Результаты экспериментальных исследований теплоемкости касситерита в области 0–800 К (данные различных авторов).

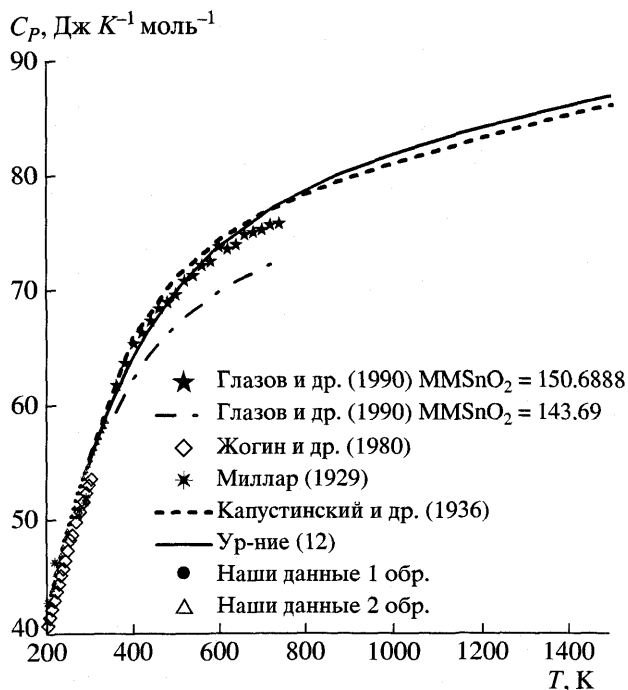


Рис. 3. Результаты экспериментальных исследований теплоемкости касситерита в области 200–1500 К (данные различных авторов).

$$C_p^0 = 74.785 + 8.072 \times 10^{-3}T - 1.945 \times 10^6 T^{-2}$$

Экспериментальные данные Капустинского и др. [1] для функции  $H^0(T) - H^0(0 \text{ К})$  показаны на рис. 4. Жогин и др. (1980 г.) [4] исследовали зависимость  $C_p^0(T) \text{ SnO}_2(\text{к})$  в интервале температур 9.7–301.31 К методом адиабатической калориметрии (рис. 1–3). В настоящее время именно эти данные обычно используют для проведения термодинамических расчетов. Рекомендации ключевых величин КОДАТА [5]:  $S^0(298.15 \text{ К}) \text{ SnO}_2(\text{к}) = 49.04 \pm 0.10 \text{ Дж моль}^{-1} \text{ К}^{-1}$  и  $[H^0(298.15 \text{ К}) - H^0(0 \text{ К})] \text{ SnO}_2(\text{к}) = 8.384 \pm \pm 0.020 \text{ кДж моль}^{-1}$  основаны на результатах, полученных в [4].

Глазов и др. [6] (1990 г.) измерили теплоемкость касситерита в области 360–740 К с помощью дифференциально-сканирующего калориметра (рис. 2 и 3) и аппроксимировали экспериментальные данные уравнением Майера-Келли:

$$C_p^0 = 70.249 + 7.251 \times 10^{-3}T - 1.752 \times 10^6 T^{-2}$$

В 1981 г. Бахманн и др. [7] выполнили экспериментальное исследование теплоемкости диоксида олова в области температур 1.7–12.5 К. К сожалению, в статье дан только мелкомасштабный график зависимости дебаевской температуры  $\text{SnO}_2(\text{к})$  от  $T$ .

Данные, характеризующие  $C_p^0(T)$ , не приведены. Поэтому результаты, полученные в [7], в нашей статье не рассматривались.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕПЛОЕМКОСТИ  $\text{SnO}_2(\text{к})$  В ОБЛАСТИ ТЕМПЕРАТУР 13.40–336.88 К

Наши исследования зависимости  $C_p^0(T) \text{ SnO}_2(\text{к})$  проводились в рамках проблемы использования

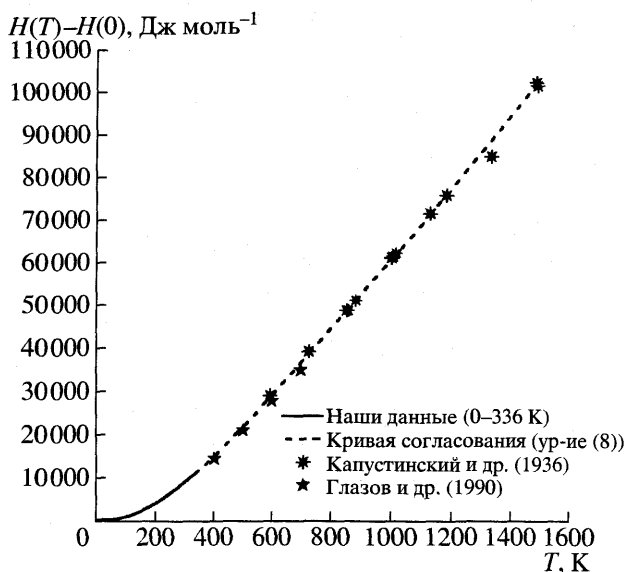


Рис. 4. Результаты определения изменения энтальпии касситерита  $H^0(T) - H^0(0) \text{ SnO}_2(\text{к})$  в области 0–1500 К (данные различных авторов).

**Таблица 1.** Результаты определения примесей в 1-ом образце SnO<sub>2</sub>(к)

Элемент	Содержание, ppm	Элемент	Содержание, ppm
Al	9.84	Mn	1.14
Bi	43.74	Na	357.9
Ca	145.20	Ni	6.0
Cr	7.32	Pb	117.6
Cu	6.30	Si	13.0
Fe	47.4	Sr	1.2
K	35.58	Zn	0.9
Mg	145.6		

калориметрических данных для определения равновесных изотопных констант [8–10]. Измерение теплоемкости SnO<sub>2</sub>(к) выполнено методом адиабатической калориметрии с помощью установки ИОНХ РАН (Москва) [11]. Предварительно исследовался эталон – бензойная кислота. Так как значения теплоемкости бензойной кислоты систематически отклонялись от литературных данных [12], в теплоемкость пустого прибора (C<sub>0</sub>) введена соответствующая поправка.

Измерения теплоемкости SnO<sub>2</sub>(к) выполнены на двух различных образцах. Исследование пер-

вого из них показало, что наши данные по теплоемкости лежат систематически выше (≈ на 5%) результатов [4] (рис. 1 и 2). Поэтому было принято исследование второго образца, отличающегося более высокой чистотой.

В качестве первого образца использовали отечественный препарат марки х. ч., представляющий собой белый тонкозернистый порошок, предварительно прокаленный на воздухе при температуре 1073 К в течение 6 сут. Термогравиметрический анализ (ТГА, ДТГА) показал отсутствие каких-либо изменений массы образца в интервале температур 300–1273 К. Результаты химического анализа, полученные методом индукционно-связанной плазмы, даны в табл. 1. Из данных анализа следует, что содержание основного компонента – диоксида олова, равно 99.91 мас. %.

Для второго образца использован препарат особой чистоты компании “Alfa Aesar” (USA), Tin (IV) oxide, 99.996% (metals basis). Количества содержащихся в нем микропримесей показаны в табл. 2. Исследование под микроскопом показало, что он на одну треть состоит из игольчатых кристаллов касситерита (размеры иголок: до 40 μm в длину и примерно 1 μm в ширину) и на две трети из рыхлой аморфной массы, по-видимому, β-оловянной кислоты. Поэтому препарат был предварительно прокален до постоянного веса при температуре 1273 К в течение трех сут. Потери при прокаливании составили 3.84 мас. %. Рентгено-

**Таблица 2.** Результаты определения примесей во 2-ом образце SnO<sub>2</sub>(к)

Элемент	Ppm	Элемент	Ppm	Элемент	Ppm	Элемент	Ppm	Элемент	Ppm	Элемент	Ppm
Ag	<1	Ho	<1	Sb	<5	B	<1	La	<1	Sm	<1
C	но	Mn	<1	Tb	<1	Co	<1	Nd	<1	Te	<1
Dy	<1	Pb	<1	W	<5	Ga	<1	Rb	<5	Zr	<1
Hg	<5	S	но	Au	<1	K	<5	Si	<1	Bi	<1
Mg	<1	Ta	<1	Ce	<1	Nb	<1	Ti	<1	Cu	<1
P	<5	V	<1	Fe	<1	Pt	<5	Zn	<1	Hf	<1
Ru	<1	As	<5	Ir	<5	Se	<1	Be	<1	Lu	<1
Sr	<1	Cd	<1	Na	<5	Th	<5	Cs	<1	Os	<5
U	<5	Eu	<1	Pr	<1	Yb	<1	Ge	<1	Rh	<1
Al	<1	In	<1	Sc	<1	Ba	<1	Li	<1	Tm	<1
Ca	<1	Mo	<1	Te	<5	Cr	<1	Ni	<1		
Er	<1	Pd	<1	Y	<1	Gd	<1	Re	<1		

Примечание. Но – не обнаружен.

Таблица 3. Экспериментальные значения теплоемкости касситерита SnO<sub>2</sub>(к) в зависимости от температуры

T, К	$C_p^0$ Дж моль <sup>-1</sup> К <sup>-1</sup>	T, К	$C_p^0$ Дж моль <sup>-1</sup> К <sup>-1</sup>	T, К	$C_p^0$ Дж моль <sup>-1</sup> К <sup>-1</sup>	T, К	$C_p^0$ Дж моль <sup>-1</sup> К <sup>-1</sup>
<i>1-ый образец. Навеска – 3.4983 г</i>							
52.85	6.81	108.94	22.70	178.31	38.18	261.36	51.07
56.19	7.84	112.85	23.70	183.29	39.52	271.83	52.35
59.39	8.71	116.77	24.87	188.45	40.10	277.13	52.96
62.48	9.62	120.78	25.64	193.62	41.07	282.46	53.73
65.52	10.49	124.93	26.92	198.78	41.93	287.72	54.30
68.51	11.63	129.10	27.86	204.01	42.86	292.98	54.78
71.92	12.71	133.05	28.75	209.21	43.81	298.26	55.23
75.77	13.68	137.03	29.75	214.34	44.50	299.81	55.30
79.62	14.61	141.02	30.56	219.49	45.43	305.11	55.80
83.45	15.88	145.03	31.38	224.66	46.07	310.40	56.20
86.03	16.51	149.03	32.48	229.84	46.91	315.69	56.71
89.47	17.50	153.06	33.29	235.03	47.64	320.98	57.17
93.96	18.62	157.09	34.09	240.22	48.39	326.27	57.73
97.22	19.62	165.31	35.64	245.44	49.06	331.57	58.12
101.10	20.61	169.55	36.51	250.65	49.69	336.88	58.56
105.00	21.63	173.76	37.40	255.88	50.33		
<i>2-ой образец. Навеска – 4.2955 г</i>							
13.40	0.07	61.19	9.32	141.56	30.76	243.50	48.86
14.50	0.07	64.25	10.22	146.51	31.82	248.73	49.55
15.70	0.13	67.27	11.11	151.47	32.93	253.97	50.24
16.76	0.15	70.27	12.01	156.45	34.02	259.21	50.94
18.45	0.18	73.26	12.89	161.45	35.00	264.47	51.63
19.51	0.37	76.20	13.77	166.53	36.04	269.73	52.28
20.88	0.45	79.58	14.76	171.64	37.03	275.01	52.91
21.59	0.39	83.39	15.88	176.55	38.03	280.30	53.50
22.37	0.56	87.20	16.98	181.60	38.94	285.60	54.07
24.37	0.71	91.01	18.04	186.67	39.86	290.91	54.57
26.78	1.03	96.02	19.44	191.76	40.78	296.90	55.33
29.25	1.34	100.00	20.53	196.87	41.64	302.33	55.84
33.50	2.08	103.96	21.58	201.99	42.52	307.52	56.29
38.03	3.05	107.82	22.61	207.12	43.37	312.86	56.61
41.58	3.87	112.27	23.75	212.24	44.24	318.18	57.12
45.33	4.82	117.15	24.96	217.38	45.07	323.48	57.67
48.95	5.80	121.99	26.17	222.59	45.85	328.80	58.14
51.53	6.61	126.85	27.32	227.83	46.62	334.11	58.65
54.90	7.55	131.72	28.51	233.06	47.40		
58.06	8.43	136.62	29.62	238.27	48.12		

Таблица 4. Параметры уравнения (1) в области 0–336 К

Параметр	Величина параметра	Параметр	Величина параметра
$\theta_1$	314 К	$a_1$	0.6670
$\theta_2$	1124 К	$a_2$	0.6927
$\theta_3$	1200 К	$a_3$	0.7403
$\theta_E$	449 К	$a_4$	0.0830
$\theta_L$	135 К	$a_5$	0.2500
$\theta_U$	682 К		

фазовый анализ показал, что полученный препарат является касситеритом.

Молекулярную массу диоксида олова принимали равной теоретической: 150.6888 г моль<sup>-1</sup>.

Результаты измерений  $C_p^0(T)$  SnO<sub>2</sub>(к) сведены в табл. 3. Как видно из данных табл. 3 и рис. 1 и 2, теплоемкости обоих образцов весьма близки друг к другу по величине.

Экспериментальные данные аппроксимированы уравнением DEK [13]:

$$C_p^0(T) = n[a_1 D(\theta_1/T) + a_2 D(\theta_2/T) + a_3 D(\theta_3/T) + a_4 E(\theta_E/T) + a_5 K(\theta_L/T, \theta_U/T)], \quad (1)$$

где  $n$  – число атомов в молекуле вещества (для касситерита  $n = 3$ );  $D$ ,  $E$  и  $K$  – соответственно функции дебаевская, эйнштейновская и  $K$ -функция Киффер [14];  $\theta_1$ ,  $\theta_2$ ,  $\theta_3$ ,  $\theta_E$ ,  $\theta_L$ ,  $\theta_U$  – их характеристические температуры;  $a_1$ ,  $a_2$ ,  $a_3$ ,  $a_4$ ,  $a_5$  – линейные коэффициенты.  $D$ -,  $E$ - и  $K$ -функции представляют собой зависимости вида:

$$D(\theta/T) \equiv 3R(\theta/T)^{-3} \int_0^{\theta/T} \xi^4 \frac{\exp(\xi)}{(\exp(\xi) - 1)^2} d\xi, \quad (2)$$

$$E(\theta_E/T) \equiv 3R \frac{(\theta_E/T)^2 \exp(\theta_E/T)}{(\exp(\theta_E/T) - 1)^2}, \quad (3)$$

$$K(\theta_L/T, \theta_U/T) \equiv \frac{3R}{\theta_U/T - \theta_L/T} \int_{\theta_L/T}^{\theta_U/T} \frac{\xi^2 \exp(\xi)}{(\exp(\xi) - 1)^2} d\xi. \quad (4)$$

Величины параметров  $a_1, \dots, a_5, \theta_1, \dots, \theta_U$  определены с помощью нелинейного метода наименьших квадратов (МНК). В ходе расчета минимизировалась дисперсия:

$$\sigma^2 = \left[ \sum_{j=1}^k (\Delta C_{pi})^2 \right] / k, \quad (5)$$

где  $\Delta C_{pi}$  – отклонение экспериментальной точки при температуре  $T_i$  от сглаживающей кривой;  $k$  –

число экспериментальных точек. Минимизация осуществлялась методом координатного спуска. Значения параметров уравнения (1), приведенных в табл. 4, соответствуют минимуму  $\sigma^2 = 0.008$  Дж<sup>2</sup> К<sup>-2</sup> моль<sup>-2</sup>. Методика расчета величин  $a_1, \dots, a_5, \theta_1, \dots, \theta_U$  подробно изложена в [15, 13].

Уравнение (1) использовано для расчета теплоемкости, энтропии и изменения энтальпии SnO<sub>2</sub>(к) в интервале 0–336 К и давлении 1 бар (табл. 5). Энтропию и изменение энтальпии рассчитывали по известным термодинамическим формулам:

$$S^0 = T \int_0^T \frac{C_p^0}{T} dT, \quad (6)$$

$$H^0(T) - H^0(0) = \int_0^T C_p^0 dT. \quad (7)$$

При температуре 298.15 К эти термодинамические функции имеют следующие значения:

$$C_p^0(298.15 \text{ К}) = 55.24 \pm 0.03 \text{ Дж моль}^{-1} \text{ К}^{-1},$$

$$S^0(298.15 \text{ К}) = 51.82 \pm 0.07 \text{ Дж моль}^{-1} \text{ К}^{-1},$$

$$H^0(298.15 \text{ К}) - H^0(0 \text{ К}) = 8.806 \pm 0.005 \text{ кДж моль}^{-1}.$$

Ошибки определения теплоемкости, энтропии и изменения энтальпии, в частности, приведенные выше погрешности  $C_p^0(298.15 \text{ К})$ ,  $S^0(298.15 \text{ К})$  и  $H^0(298.15 \text{ К}) - H^0(0 \text{ К})$ , оценены с помощью методики, описанной в [16].

#### СРАВНЕНИЕ С ЛИТЕРАТУРНЫМИ ДАННЫМИ

Все имеющиеся в настоящее время сведения относительно теплоемкости SnO<sub>2</sub>(к) приведены на рис. 2. Можно заметить, что данные различных авторов группируются как бы вдоль двух линий, исходящих из  $T = 0$  К. Первая из них образована точками Жогина и др. [4], Глазова и др. [6] и частично Миллара [2] (область 271.6 К–289.4 К). Вторая – нашими данными, данными Миллара (четыре точки в области 71.8–215.5 К) и Капустинского и др. [1]. Для каждой линии характерны хорошая согласованность данных внутри группы и систематическое расхождение между собой.

Возникает вопрос – какой из этих групп отдать предпочтение в плане большей надежности и достоверности? Чтобы ответить на него, мы провели анализ указанных выше работ. В [6] авторы использовали в своих расчетах величину молекулярной массы диоксида олова  $M \text{ SnO}_2 = 143.69$  г моль<sup>-1</sup>, в то время как расчет на основании атомных масс, рекомендованных справочником [17] ( $A \text{ M Sn} = 118.69$  и  $A \text{ M O} = 15.9994$ ), приводит к величине – 150.6888 г моль<sup>-1</sup>. Если теплоемкости,

полученные в работе [6], пересчитать на эту молекулярную массу, то экспериментальные точки удовлетворительно совпадут с данными нашими и [1] (рис. 3), т.е. сместятся в область измерений второй группы.

Теплоемкости, соответствующие четырем точкам Миллара в промежутке 271.6–289.4 К, возможно имеют заниженную величину. В настоящее время существует некоторая статистика, позволяющая считать, что кривые низкотемпературной теплоемкости, снятые в 20–30-ые годы прошлого столетия, выше 200 К расходятся с более поздними измерениями, отклоняясь в меньшую сторону. Такие расхождения наблюдаются, например, у виверита  $\text{BaCO}_3(\kappa)$  [13] и стронцианита

$\text{SrCO}_3(\kappa)$  [16], и объясняются они, по-видимому, несовершенством поддержания адиабатических условий в калориметрах того времени.

Что касается расхождений с [4], то в пользу большей достоверности наших данных в области низких температур говорят следующие доводы: 1) непосредственно перед измерением вещества установка была проверена по стандартному веществу; 2) данные по теплоемкости двух измеренных образцов хорошо совпадают друг с другом и в высокотемпературной области с [1]; 3) подготовка образца 2 проводилась практически по той же методике, что и в [4].

В связи с этим согласование термодинамических свойств диоксида олова в области 300–1500 К

Таблица 5. Термодинамические свойства касситерита  $\text{SnO}_2(\kappa)$  в области 0–336 К

$T, \text{K}$	$C_p^0(T),$ Дж моль <sup>-1</sup> К <sup>-1</sup>	$S^0(T),$ Дж моль <sup>-1</sup> К <sup>-1</sup>	$H^0(T)-H^0(0),$ Дж моль <sup>-1</sup>	$T, \text{K}$	$C_p^0(T),$ Дж моль <sup>-1</sup> К <sup>-1</sup>	$S^0(T),$ Дж моль <sup>-1</sup> К <sup>-1</sup>	$H^0(T)-H^0(0),$ Дж моль <sup>-1</sup>
4	0.003	0.0009	0.003	110	23.10	12.96	968
6	0.009	0.003	0.01	120	25.63	15.08	1212
8	0.02	0.007	0.04	130	28.04	17.23	1480
10	0.04	0.01	0.1	140	30.36	19.39	1772
12	0.08	0.03	0.2	150	32.57	21.56	2087
14	0.12	0.04	0.4	160	34.68	23.73	2423
16	0.19	0.06	0.7	170	36.70	25.89	2781
18	0.28	0.09	1.2	180	38.63	28.05	3157
20	0.40	0.12	1.9	190	40.47	30.18	3553
25	0.84	0.26	4.9	200	42.22	32.31	3966
30	1.52	0.47	11	210	43.88	34.41	4397
35	2.41	0.76	20	220	45.46	36.48	4844
40	3.50	1.16	35	230	46.96	38.54	5306
45	4.74	1.64	56	240	48.38	40.57	5783
50	6.09	2.21	83	250	49.72	42.57	6273
55	7.51	2.85	117	260	50.99	44.54	6777
60	8.96	3.57	158	270	52.20	46.49	7293
65	10.44	4.35	206	280	53.33	48.41	7820
70	11.93	5.17	262	290	54.41	50.30	8359
75	13.40	6.05	326	300	55.42	52.16	8908
80	14.86	6.96	396	310	56.38	54.00	9467
85	16.30	7.90	474	320	57.29	55.80	10036
90	17.72	8.87	559	330	58.14	57.58	10613
95	19.11	9.87	651	336	58.63	58.63	10963
100	20.47	10.88	750				

(см. ниже) сделано на основании наших измерений и данных Капустинского и др. [1]. Данные [6], исправленные на  $M \text{ SnO}_2 = 150.6888 \text{ г моль}^{-1}$ , были использованы для оценки результатов согласования.

### СОГЛАСОВАНИЕ ДАННЫХ ПО $C_p^0(T) \text{ SnO}_2(\text{к})$ В НИЗКО- И ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ОБЛАСТЯХ

Результаты наших измерений низкотемпературной теплоемкости  $\text{SnO}_2(\text{к})$  существенно разошлись с предшествующими исследованиями. Поэтому возникла необходимость в согласовании новых данных по  $C_p^0(T)$  с данными в высокотемпературной области, основанными главным образом на исследовании зависимости  $H^0(T) - H^0(298.15 \text{ К})$  [1].

Разрабатывая методику согласования, мы учитывали то обстоятельство, что прямое измерение теплоемкости характеризуется большей точностью, нежели определение  $C_p^0(T)$  дифференцированием функции  $H^0(T) - H^0(298.15 \text{ К})$ . В некоторых случаях такое дифференцирование приводит к значительному отклонению от реальной зависимости  $C_p^0(T)$ . Показательным в этом отношении является исследование высокотемпературной теплоемкости антимонита  $\text{Sb}_2\text{S}_3(\text{к})$  [18], основанное на двух независимых измерениях  $H_0(T) - H^0(298.15 \text{ К})$ , выполненных Джонсоном и др. [19] и Меджидовым [20]. Эти измерения хорошо воспроизводят друг друга, но рассчитанные на их основании зависимости  $C_p^0(T)$  значительно расходятся. Расходятся они также и с величинами высокотемпературной теплоемкости  $\text{Sb}_2\text{S}_3(\text{к})$ , полученными прямым измерением, с помощью дифференциально-сканирующего калориметра [21]. В работе [18] высказано мнение, что точность определения теплоемкости по данным высокотемпературных энтальпий во многом зависит от выбора функции, сглаживающей экспериментальные значения  $H^0(T) - H^0(298.15 \text{ К})$ , и что надо отдавать предпочтение зависимостям, принятым на основании физически обоснованных моделей теплоемкости.

С учетом вышесказанного разработана следующая методика согласования данных:

1. согласование проведено не для теплоемкости, а для функции изменения энтальпии  $H^0(T) - H^0(0 \text{ К})$ , с последующим ее дифференцированием;

2. в качестве аппроксимирующей функции выбрано уравнение  $ADE$  в его интегральной форме (аббревиатура  $ADE$  будет расшифрована ниже):

$$H^0(T) - H^0(0 \text{ К}) = H^0(336 \text{ К}) - H^0(0 \text{ К}) + b_0 \int_{336}^T T C_v^2 dT + n \left[ \sum_{j=1}^3 b_j \int_{336}^T D(\theta_j/T) dT + b_4 \int_{336}^T E(\theta_E/T) dT \right], \quad (8)$$

где  $D(\theta_j)$  и  $E(\theta_E)$  – дебаевская и эйнштейновская функции (см. (2) и (3)),  $b_0, \dots, b_4$  – линейные коэффициенты. Члены  $C_v$  и  $A = b_0 T (C_v)^2$  формально, по аналогии с обозначениями, принятыми в термодинамике, называются изохорной теплоемкостью и ангармоническим вкладом работы расширения решетки. Функции  $D(\theta_j)$ ,  $E(\theta_E)$ ,  $C_v$  и  $A$  в общем случае могут значительно отличаться по величине от реальных дебаевских и эйнштейновских функций, изохорной теплоемкости и ангармонического вклада расширения решетки. Суммы этих функций применяются нами как удобный и эффективный математический аппарат для аппроксимации зависимостей  $C_p^0(T)$  и  $H^0(T) - H^0(0 \text{ К})$ , полученных экспериментально.

Упомянутые выше величины связаны следующими соотношениями:

$$C_v = n [b_1 D(\theta_1/T) + b_2 D(\theta_2/T) + b_3 D(\theta_3/T) + b_4 E(\theta_E/T)], \quad (9)$$

$$A = b_0 T (C_v)^2 = C_p - C_v. \quad (10)$$

С помощью этой методики выполнено согласование зависимостей  $C_p^0(T)$  для областей 13.40–336.88 К и 595.15–1495.65 К (данных наших и Капустинского и др. [1]). Согласование производилось на участках 296.90–336.88 К и 595.15–1495.65 К. В пределах первого из них, представляющего собой верхнюю часть исследованного нами низкотемпературного интервала, в 17-ти точках, по формулам (1) и (7) рассчитаны величины функции  $H^0(T) - H^0(0 \text{ К})$ . В пределах второго – экспериментальные значения  $H^0(T) - H^0(298.15 \text{ К})$ , полученные Капустинским и др. [1], пересчитаны к  $H^0(T) - H^0(0 \text{ К})$  (12 точек). Наибольшее количество точек сосредоточено в узком интервале, величиной 40 К (296.90–336.88 К), чтобы получить удовлетворительное согласование изменения энтальпии не только по величине, но и по первой производной ( $C_p^0(T)$ ). Рассчитанные таким образом значения  $H^0(T) - H^0(0 \text{ К})$  были аппроксимированы уравнением (8). Величины параметров  $b_0, \dots, b_4, \theta_1, \dots, \theta_E$  определены нелинейным МНК [13, 15].

Таблица 6. Результаты сглаживания данных Капустинского и др. [1] с помощью уравнения (8)

T, К	$H^0(T) - H^0(0)$ , Дж моль <sup>-1</sup>		Отклонение измеренного значения от сглаживающей кривой	
	Экспериментальные значения	Сглаженные значения	Абсолютное, Дж моль <sup>-1</sup>	Относительное, %
595.15	28852	28448	404	1.4
728.15	39012	38476	536	1.4
855.85	48521	48486	35	0.07
861.55	48485	48940	-455	-0.94
886.45	50807	50929	-122	-0.24
1006.15	60926	60620	306	0.50
1009.15	61243	60865	378	0.62
1020.65	61970	61807	163	0.26
1132.15	71275	71024	251	0.35
1187.15	75577	75622	-45	-0.06
1493.15	102120	101750	370	0.36
1495.65	101309	101967	-658	-0.65

В ходе расчета минимизировалась дисперсия:

$$\sigma^2 = \left[ \sum_{j=1}^k (\Delta H_i)^2 w_i \right] / k, \quad (11)$$

где  $\Delta H_i = \Delta[H^0(T) - H^0(0 K)]_i$  – отклонение точки при температуре  $T_i$  от сглаживающей кривой (8);  $k$  – число экспериментальных точек;  $w_i$  – вес  $i$ -ой точки. В области стыка (296.90–336.88 К)  $w_i$  принимался равным  $\approx 1$ , в области 595.15–1495.65 К  $w_i = (\sigma^2)_1 / (\sigma^2)_2$ , где  $(\sigma^2)_1$  – дисперсия функции  $H^0(T) - H^0(0 K)$  на 1-ом из рассматриваемых участков,  $(\sigma^2)_2$  – аналогичная дисперсия на 2-ом участке. Оценка величины  $(\sigma^2)_1$  сделана, как уже было сказано выше, с помощью методики, описанной в [16]. Для определения величины  $(\sigma^2)_2$  экспериментальные точки Капустинского были предварительно аппроксимированы функцией

$H = H_0 + c_1 T + c_2 T^2 + c_3 T^3$ . Согласно нашим оценкам  $(\sigma^2)_1 \approx 6.0$ , а  $(\sigma^2)_2 = 1.1 \times 10^5$  Дж<sup>2</sup> моль<sup>-2</sup>. Минимизация дисперсии (11) осуществлялась методом координатного спуска. В области согласования кривые (7) и (8) расходятся на величины, составляющие 0.00–0.02% от  $H^0(T) - H^0(0)$ . Результаты сглаживания экспериментальных данных Капустинского и др. [1] с помощью уравнения (8) показаны в табл. 6.

Таблица 7. Параметры уравнений (8) и (12) в области 336–1500 К

Параметр	Величина параметра	Параметр	Величина параметра
$H^0(336 K) - H^0(0 K)$	10963 Дж моль <sup>-1</sup>	$b_0$	$0.95259 \times 10^{-6}$ Дж <sup>-1</sup> моль
$\theta_1$	172 К	$b_1$	0.70000
$\theta_2$	750 К	$b_2$	0.71333
$\theta_3$	1564 К	$b_3$	0.77600
$\theta_E$	648 К	$b_4$	0.33567

Дифференцируя уравнение (8), получим уравнение ADE для  $C_p^0(T)$  SnO<sub>2</sub>(к) в области 336–1500 К:

$$C_p^0 = n[b_1 D(\theta_1/T) + b_2 D(\theta_2/T) + b_3 D(\theta_3/T) + b_4 E(\theta_E/T)] + b_0 T(C_v)^2. \quad (12)$$

Аббревиатура ADE означает, что зависимость (12) представляет собой сумму, состоящую из ангармонического вклада расширения решетки, трех дебаевских и одной эйнштейновской функций.

Параметры уравнений (8) и (12) приведены в табл. 7. Величины расхождений между кривыми (1) и (12) в области согласования (296.90–336.88 К) показаны на рис. 5. Кривые пересекаются в центре области, отклоняясь друг от друга в периферийных частях на величину, не превышающую 0.29 Дж моль<sup>-1</sup> К<sup>-1</sup> (рис. 5), что соответствует  $\approx 0.5\%$  от величины теплоемкости в районе стыковки.

Проведенное согласование можно признать удовлетворительным. На рис. 3 нанесены экспериментальные точки [6], приведенные к MM SnO<sub>2</sub> =

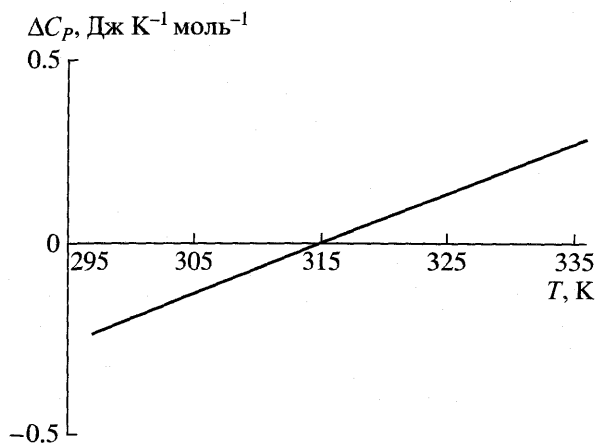


Рис. 5. Отклонение кривой (12) от кривой (1) в области стыка. Кривая (1) принята за нулевую линию.



Таблица 8. Термодинамические свойства касситерита SnO<sub>2</sub>(к) в области 340–1500 К

T, К	$C_p^0(T)$ , Дж моль <sup>-1</sup> К <sup>-1</sup>	$S^0(T)$ , Дж моль <sup>-1</sup> К <sup>-1</sup>	$H^0(T)-H^0(0)$ , Дж моль <sup>-1</sup>	T, К	$C_p^0(T)$ , Дж моль <sup>-1</sup> К <sup>-1</sup>	$S^0(T)$ , Дж моль <sup>-1</sup> К <sup>-1</sup>	$H^0(T)-H^0(0)$ , Дж моль <sup>-1</sup>
340	59.29	59.33	11200	940	80.89	132.18	55240
360	61.04	62.77	12400	960	81.17	133.89	56860
380	62.64	66.11	13640	980	81.44	135.57	58490
400	64.10	69.36	14910	1000	81.71	137.21	60120
420	65.43	72.52	16200	1020	81.97	138.83	61750
440	66.66	75.59	17520	1040	82.23	140.43	63400
460	67.78	78.58	18870	1060	82.47	142.00	65040
480	68.82	81.49	20240	1080	82.71	143.54	66700
500	69.78	84.32	21620	1100	82.95	145.06	68350
520	70.66	87.07	23030	1120	83.17	146.56	70010
540	71.49	89.75	24450	1140	83.39	148.03	71680
560	72.26	92.37	25890	1160	83.61	149.48	73350
580	72.98	94.92	27340	1180	83.83	150.91	75020
600	73.64	97.40	28800	1200	84.04	152.32	76700
620	74.27	99.83	30280	1220	84.24	153.71	78380
640	74.86	102.19	31770	1240	84.45	155.09	80070
660	75.42	104.51	33280	1260	84.65	156.44	81760
680	75.94	106.77	34790	1280	84.84	157.77	83460
700	76.44	108.97	36310	1300	85.04	159.09	85160
720	76.91	111.13	37850	1320	85.22	160.39	86860
740	77.35	113.24	39390	1340	85.41	161.67	88560
760	77.78	115.31	40940	1360	85.59	162.94	90270
780	78.18	117.34	42500	1380	85.77	164.19	91990
800	78.57	119.32	44070	1400	85.95	165.43	93710
820	78.95	121.27	45640	1420	86.13	166.65	95430
840	79.30	123.17	47230	1440	86.30	167.85	97150
860	79.64	125.04	48820	1460	86.48	169.04	98880
880	79.97	126.88	50410	1480	86.65	170.22	100610
900	80.28	128.68	52020	1500	86.82	171.39	102340
920	80.59	130.45	53620				

= 150.6888 г моль<sup>-1</sup>. Данные по  $C_p^0(T)$ , полученные Глазовым, в интервале 360–600 К хорошо описываются уравнением (12), что подтверждает сделанную выше оценку согласования, как удовлетворительную.

На основании формул (8) и (12) рассчитаны величины стандартных теплоемкости, энтропии и изменения энтальпии SnO<sub>2</sub>(к) в промежутке 340–1500 К (табл. 8).

Авторы выражают благодарность А.М. Бычкову, выполнившему рентгенофазовый анализ касситерита, Р. Мендыбаеву и А.М. Плешакову, осуществившим высокотемпературный отжиг образца компании "Alfa Aesar", и Г.А. Бергману

за информацию по истории измерений теплоемкости касситерита.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 01-05-64897).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Капустинский А.Ф., Зильберман А.А., Веселовский Б.К. Система олово–углерод–кислород // Труды ВИМС. 1936. Т. 109. С. 68–94.
2. Millar R.W. The heat capacities at low temperatures of the oxides of tin and lead // Jour. Amer. Chem. Soc. 1929. V. 51. С. 207–214.
3. Hüttig G.F., Magierkiewicz S., Fichman J. Zur Kenntnis der spezifischen Wärmen und Dampfdrucke von Systeme-

- men, die aus Wasser und den Oxyden des Zirkoniums, Thoriums und Zinns bestehen // *Z. Phys. Chem.* 1929. Abt. A. Bd. 141. Heft 1/2. S. 1–34.
4. Жогин Д.Ю., Косарукина Е.А., Колесов В.П. Теплоемкость в интервале 10–300 К и термодинамические функции тетрагональной двуокиси олова // *Журн. физ. химии.* 1980. Т. 54. № 4. С. 916–920.
  5. CODATA Key Values for Thermodynamics 1989. Ed. J.D. Cox, D.D. Wagman and V.A. Medvedev. New York et al. Hemisphere Pub. Cor. 271 p.
  6. Глазов В.М., Пашишкин А.С., Малкова А.С., Жаров Вл.В. Теплоемкость и термодинамические функции диоксида олова // *Журн. физ. химии.* 1990. Т. 64. № 3. С. 811–813.
  7. Bachmann K.J., Hsu F.S.I., Remeika J.P. The low temperature heat capacities of SnO<sub>2</sub> and In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> // *Phys. Stat. Sol.* 1981. Ser. A. V. 67. P. K39–K42.
  8. Polyakov V.B., Kharlashina N.N. The use of heat capacity data to calculate carbon isotope fractionation between graphite, diamond, and carbon dioxide: A new approach // *Geochim. et Cosmochim. Acta.* 1995. V. 59. P. 2561–2571.
  9. Поляков В.Б., Минеев С.Д., Гуревич В.М. и др. Использование мессбауэровской спектроскопии и калориметрии для определения равновесных изотопных констант. I.  $\beta^{34}$  S-фактор пирита // *Журн. физ. химии.* 2001. Т. 75. № 6. С. 1012–1016.
  10. Поляков В.Б., Минеев С.Д., Гуревич В.М. и др. Использование мессбауэровской спектроскопии и калориметрии для определения равновесных изотопных констант. I.  $\beta^{18}$  O-фактор гематита ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) // *Журн. физ. химии.* 2001. Т. 75. № 6. С. 1017–1021.
  11. Горбунов В.Е., Гуревич В.М., Гавричев К.С. Адиабатический калориметр с криостатом анероидного типа // *Журн. физ. химии.* 1982. Т. 56. № 1. С. 235–237.
  12. Склянкин А.А., Стрелков П.Г. О воспроизводимости и точности современных численных значений энтропии и энтальпии конденсированных фаз при стандартной температуре // *ПМТФ.* 1960. № 2. С. 100–111.
  13. Гуревич В.М., Гавричев К.С., Горбунов В.Е. и др. Низкотемпературная теплоемкость виверита BaCO<sub>3</sub>(к) // *Геохимия.* 2001. № 10. С. 1100–1107.
  14. Kieffer S.W. Thermodynamics and Lattice Vibrations of minerals: 3. Lattice Dynamics and an Approximation for Minerals with Application to Simple Substance and Framework Silicates // *Reviews of Geophysics and Space Physics.* 1979. V. 17. № 1. P. 35–59.
  15. Гуревич В.М., Горбунов В.Е., Гавричев К.С., Ходаковский И.Л. Калориметр для определения теплоемкости веществ в области температур 50–300 К. Низкотемпературная теплоемкость когаркоита Na<sub>3</sub>SO<sub>4</sub>F(к) // *Геохимия.* 1999. № 4. С. 423–434.
  16. Гуревич В.М., Гавричев К.С., Горбунов В.Е. и др. Низкотемпературная теплоемкость стронцианита SrCO<sub>3</sub>(к) // *Геохимия.* 2001. № 7. С. 744–751.
  17. Карякин Ю.В., Ангелов И.И. Чистые химические вещества. М.: Химия, 1974. Изд. 4-ое, перераб. и доп. 407 с.
  18. Гуревич В.М., Гавричев К.С., Горбунов В.Е. и др. Низкотемпературная теплоемкость антимонита Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>(к) // *Геохимия.* 2002. № 2. С. 194–207.
  19. Johnson G.K., Papatheodorou G.N., Johnson C.E. The enthalpies of formation SbF<sub>5</sub>(l) and Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>(c) and the high-temperature thermodynamic functions of Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>(c) and Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>(l) // *Journ. Chem. Thermodyn.* 1981. V. 13. № 8. P. 745–754.
  20. Меджидов Р.А. Термодинамические свойства трехсернистой сурьмы в интервале температур 298.15–700 К // *Теплофизика высоких температур.* 1987. Т. 25. № 4. С. 814–816.
  21. Seal R.R., Robie R.R., Barton P.B., Hemingway B.S. Superambient heat capacities of synthetic stibnite, berthierite, and chalcostibite: revised thermodynamic properties and implications for phase equilibria // *Economic Geology.* 1992. V. 87. P. 1911–1918.