

УДК 544.31.031

ТЕПЛОЕМКОСТЬ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СЛОЖНЫХ ОКСИДОВ $\text{RbTe}_{1.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_6$ И $\text{Rb}_{0.95}\text{Nb}_{1.375}\text{Mo}_{0.625}\text{O}_{5.79}$ СО СТРУКТУРОЙ β -ПИРОХЛОРА

© 2024 г. А. В. Маркин^а, *, Н. Н. Смирнова^а, П. Е. Горюнова^а,
Д. Г. Фукина^а, Е. В. Сулейманов^а

^аНациональный исследовательский Нижегородский государственный университет
им. Н.И. Лобачевского, пр-т Гагарина, 23, Нижний Новгород, 603022 Россия

*e-mail: markin@chem.unn.ru

Поступила в редакцию 20.05.2024 г.

После доработки 20.07.2024 г.

Принята к публикации 27.07.2024 г.

В настоящей работе теплоемкость сложных оксидов $\text{RbTe}_{1.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_6$ и $\text{Rb}_{0.95}\text{Nb}_{1.375}\text{Mo}_{0.625}\text{O}_{5.79}$ со структурой β -пирохлора впервые исследована методами адиабатической вакуумной и дифференциальной сканирующей калориметрии в интервале температур 6–640 К. По полученным экспериментальным данным рассчитаны стандартные термодинамические функции: теплоемкость C_p° , энтальпия [$H^\circ(T) - H^\circ(0)$], абсолютная энтропия $S^\circ(T)$ и энергия Гиббса [$G^\circ(T) - H^\circ(0)$] в области температур от $T \rightarrow 0$ до 640 К. Выполнена мультифрактальная обработка низкотемпературной ($T < 50$ К) теплоемкости изученных соединений и установлена цепочечно-слоистая топология их структуры.

Ключевые слова: адиабатическая калориметрия, дифференциальная сканирующая калориметрия, теплоемкость, термодинамические функции

DOI: 10.31857/S0044457X24110094, EDN: JKPIIE

ВВЕДЕНИЕ

Неорганические сложные оксиды со структурой β -пирохлора и общей формулой AM_2O_6 (A^{I} и $\text{M}^{\text{V,VI}}$ – элементы I, V, VI групп Периодической системы химических элементов Д.И. Менделеева) обладают некоторыми преимуществами по сравнению с бинарными соединениями и представляют большой интерес благодаря широкому спектру практически важных физических свойств [1, 2]. Наиболее перспективным является их применение в качестве фотокаталитических материалов [3, 4]. В зависимости от особенностей электронного строения сложные оксиды, с одной стороны, могут приводить к фотокаталитическому разложению органических соединений и использоваться для очистки сточных вод от различных загрязнителей, например пестицидов или антибиотиков [5, 6], а с другой – могут применяться для разложения воды с образованием экологически чистого и дешевого топлива – водорода [4, 7]. Кроме того, использова-

ние фотокатализаторов в качестве инициаторов полимеризации позволяет получать полимерные материалы в более мягких условиях [8], а создание полимерных композитов с фотокатализаторами повышает их биостойкость [9].

Кристаллическая структура β -пирохлора представляет собой октаэдрический каркас [MO_6], в полостях которого располагаются катионы А. Возможность варьировать состав в широких пределах, меняя атомы в позициях А и М, позволяет управлять физическими свойствами, например величиной ширины запрещенной зоны, которая определяет диапазон работы фотокаталитического материала [10, 11]. Наибольший интерес представляют соединения с шириной запрещенной зоны 2–3 эВ, так как они способны поглощать свет в видимом диапазоне излучения, т.е. под воздействием энергии солнечного света (400–600 нм) [12, 13].

Ранее нами исследовано электронное строение и определены фотокаталитические возможности

ряда соединений со структурой β -пирохлора. Среди них отметим фазы CsNbMoO_6 [14], CsTeMoO_6 [15], $\text{CsV}_{0.625}\text{Te}_{1.375}\text{O}_6$ [16], $\text{Rb}_{0.9}\text{Nb}_{1.625}\text{Mo}_{0.375}\text{O}_{5.62}$ [17], $\text{RbTe}_{1.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_6$ [18, 19] и $\text{Rb}_{0.95}\text{Nb}_{1.375}\text{Mo}_{0.625}\text{O}_{5.79}$ [20], представляющие наибольший интерес благодаря расположению края валентной зоны и дна зоны проводимости относительно окислительно-восстановительных потенциалов разложения воды, которое позволяет протекать реакциям разложения как органических соединений, так и воды. Кроме того, они характеризуются сравнительно небольшой запрещенной зоной, которая лежит в области видимого света на границе с УФ-областью (450–410 нм) [21]. Изучение термодинамических свойств соединений является важной задачей как для установления их фазовой стабильности, так и с фундаментальной точки зрения [22, 23]. Полученные данные могут быть использованы при проектировании технологических процессов с использованием указанных материалов, а также при оптимизации методов их синтеза. В продолжение ранее начатых исследований [21, 24] цель настоящей работы заключалась в калориметрическом определении температурных зависимостей теплоемкости сложных оксидов $\text{RbTe}_{1.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_6$ и $\text{Rb}_{0.95}\text{Nb}_{1.375}\text{Mo}_{0.625}\text{O}_{5.79}$ в интервале температур 6–640 К и вычислении стандартных термодинамических функций: теплоемкости C_p° , энтальпии $[H^\circ(T) - H^\circ(0)]$, энтропии $S^\circ(T)$ и энергии Гиббса $[G^\circ(T) - H^\circ(0)]$ в области температур от $T \rightarrow 0$ до 640 К.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез соединений $\text{RbTe}_{1.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_6$ и $\text{Rb}_{0.95}\text{Nb}_{1.375}\text{Mo}_{0.625}\text{O}_{5.79}$ проводили твердофазным методом. В качестве исходных реактивов использовали нитраты цезия и рубидия (RbNO_3 , CsNO_3 , х. ч.), оксиды теллура, вольфрама, ниобия и молибдена (TeO_2 , WO_3 , Nb_2O_5 , MoO_3 , х. ч.). Мольные соотношения составляли $\text{Rb} : \text{Te} : \text{W} = 8 : 12 : 4$ и $\text{Rb} : \text{Nb} : \text{Mo} = 8 : 11 : 5$. Реактивы измельчали в агатовой ступке, а затем помещали в платиновый тигель. Смесь для синтеза соединения $\text{RbTe}_{1.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_6$ выдерживали в течение суток при температуре 973 К, затем резко охлаждали до комнатной. На поверхности расплава кристаллизовались монокристаллы. Синтез поликристаллического образца

$\text{Rb}_{0.95}\text{Nb}_{1.375}\text{Mo}_{0.625}\text{O}_{5.79}$ проводили нагреванием стехиометрической смеси оксидов в течение суток при температуре 823 К.

Контроль морфологии и элементного состава полученных образцов проводили с помощью сканирующего электронного микроскопа JSM-IT300LV (JEOL), оснащенного рентгеновским микрозондовым анализом с детектором X-Max^N 20 (Oxford Instruments).

Фазовое исследование порошковых образцов проводили на дифрактометре Shimadzu XRD-6100 (CuK_α -излучение, $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$). Съемку выполняли в диапазоне углов $2\theta = 10^\circ - 60^\circ$ со скоростью 2 град/мин. Установлено, что полученные образцы являются монофазными и не содержат примесей.

Рентгенограммы полученных поликристаллических образцов $\text{RbTe}_{1.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_6$ (кубическая сингония, пр. гр. $Fd\bar{3}m$) и $\text{Rb}_{0.95}\text{Nb}_{1.375}\text{Mo}_{0.625}\text{O}_{5.79}$ (ромбическая сингония, пр. гр. $Pnma$) индицированы в соответствии с определенной нами ранее симметрией кристаллической структуры (рис. 1).

Элементный анализ подтвердил отсутствие примесей в полученных образцах, а соотношение для $\text{RbTe}_{1.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_6$ отвечает стехиометрическому: 12.09 ат. % (L_α , Rb), 15.99 ат. % (L_α , Te), 5.64 ат. % (L_α , W) и 66.28 ат. % (K_α , O) в пределах чувствительности метода (~ 0.1 ат. %). В случае соединения $\text{Rb}_{0.95}\text{Nb}_{1.375}\text{Mo}_{0.625}\text{O}_{5.79}$ обнаружен небольшой недостаток по рубидию по сравнению со стехиометрическим и, соответственно, по кислороду: 11.19 ат. % (L_α , Rb), 15.89 ат. % (L_α , Nb), 7.18 ат. % (L_α , Mo) и 65.74 ат. % (K_α , O). Это связано с процессами стабилизации кристаллической решетки β -пирохлора с некубической сингонией и подробно описано в нашей работе [21].

Для экспериментального изучения температурных зависимостей теплоемкостей соединений $\text{RbTe}_{1.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_6$ и $\text{Rb}_{0.95}\text{Nb}_{1.375}\text{Mo}_{0.625}\text{O}_{5.79}$ в области 6–350 К использовали полностью автоматизированный адиабатический вакуумный калориметр БКТ-3 (АОЗТ “Термис”). Конструкция калориметра и порядок работы аналогичны описанным в [25]. В качестве хладагентов применяли жидкие гелий и азот. Перед измерением теплоемкости калориметрическую ампулу с веществом заполняли сухим гелием (ос. ч.) до давления 5 кПа для улучшения теплопроводности системы. Для проведения калоримет-

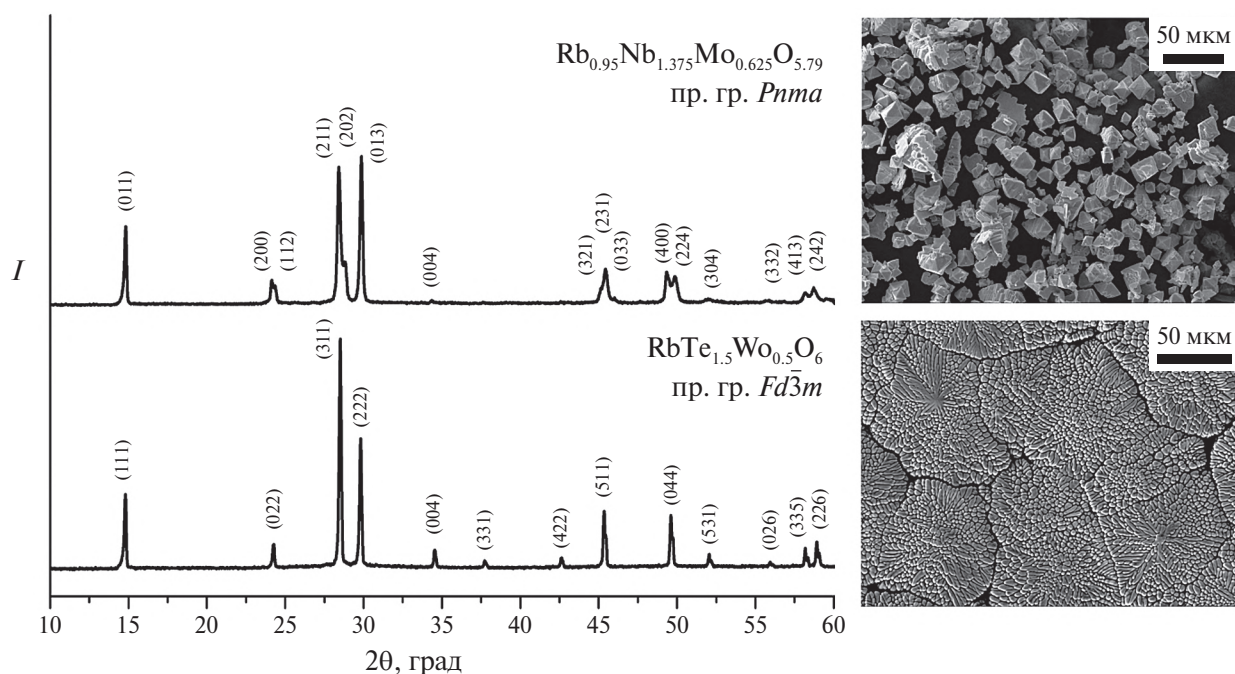


Рис. 1. Рентгенограммы и СЭМ-изображения соединений $\text{RbTe}_{1.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_6$ (кубическая сингония, пр. гр. $Fd\bar{3}m$) и $\text{Rb}_{0.95}\text{Nb}_{1.375}\text{Mo}_{0.625}\text{O}_{5.79}$ (ромбическая сингония, пр. гр. $Pnma$).

рического опыта в ампулу загружали 2.0854 г $\text{Rb}_{0.95}\text{Nb}_{1.375}\text{Mo}_{0.625}\text{O}_{5.79}$ и 1.5661 г $\text{RbTe}_{1.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_6$. Массу образцов определяли на аналитических весах Shimadzu AUX 220 (Япония); точность взвешивания составляла ± 0.0001 г. Поверку надежности работы калориметра осуществляли путем измерения теплоемкости стандартных эталонных образцов — бензойной кислоты и синтетического сапфира [26]. По результатам калибровки и поверки было установлено, что калориметр позволяет определять теплоемкость соединений с относительной стандартной неопределенностью $u_r(C_p^0) = 0.02$ в области температур 6–15 К, $u_r(C_p^0) = 0.005$ в интервале температур 15–50 К, $u_r(C_p^0) = 0.002$ в температурной области 50–350 К; стандартная неопределенность $u(T) = 0.01$ К.

Для измерения теплоемкости образцов в интервале 300–640 К использовали дифференциальный сканирующий калориметр DSC204F1 Phoenix с μ -сенсором (Netzsch-Geratebau, Германия). Конструкция калориметра и методика работы подробно описаны в работах [27, 28] и в программном обеспечении Netzsch Proteus. Надежность работы калориметра проверяли путем определения термодинамических характеристик плавления стандартных калибровочных образ-

цов (индия, висмута, цинка, олова, дифенила, ртути, хлорида цезия и нитрата калия) [29].

Отметим, что относительная стандартная неопределенность определения C_p^0 указанным методом ($u_r(C_p^0) = 0.02$). Измерения методом ДСК проводили при средней скорости нагрева ампулы с веществом 5 град/мин в атмосфере аргона высокой чистоты со скоростью потока газа 50 мл/мин.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Теплоемкость. Температурные зависимости теплоемкости образцов $\text{RbTe}_{1.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_6$ и $\text{Rb}_{0.95}\text{Nb}_{1.375}\text{Mo}_{0.625}\text{O}_{5.79}$ в диапазоне от 6 до 640 К, полученные методами адиабатической вакуумной и дифференциальной сканирующей калориметрии, представлены на рис. 2, 3. Экспериментальные значения теплоемкости (табл. 1, 2) сглаживали с использованием экспоненциальных и полупологафических полиномиальных уравнений.

Исследуемые образцы были предварительно охлаждены от комнатной температуры до температуры начала измерений ($T = 5.24$ и 6.03 К) со скоростью 0.02 град/с. Полученные результаты показывают, что значения теплоемкости $\text{RbTe}_{1.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_6$ и $\text{Rb}_{0.95}\text{Nb}_{1.375}\text{Mo}_{0.625}\text{O}_{5.79}$ плавно

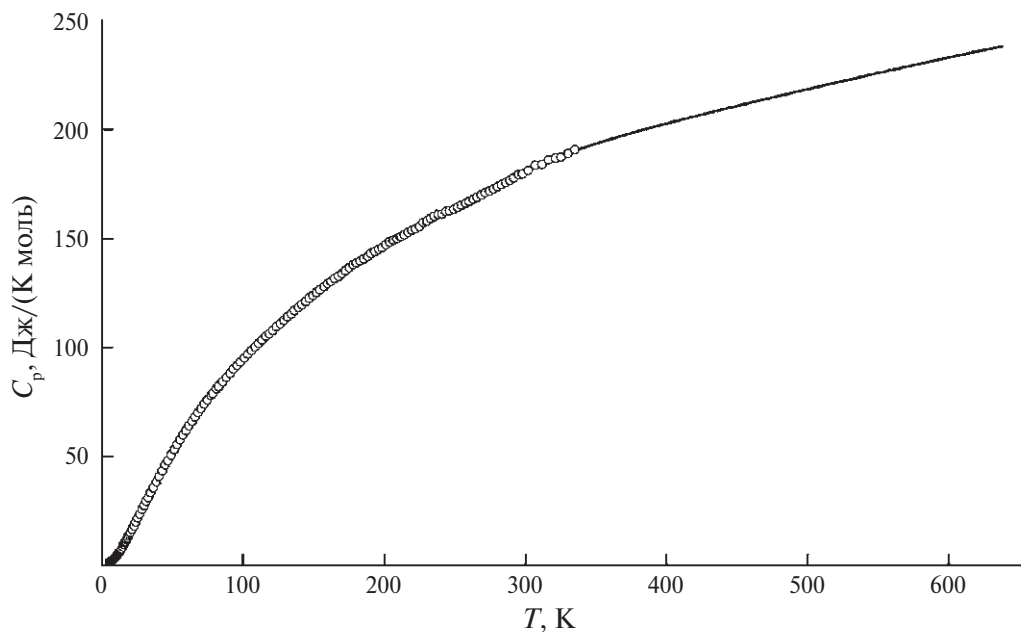


Рис. 2. Температурная зависимость теплоемкости кристаллического $\text{RbTe}_{1.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_6$: кружочки соответствуют экспериментальным значениям C_p^0 ; в области 350–640 К приведены сглаженные значения теплоемкости.

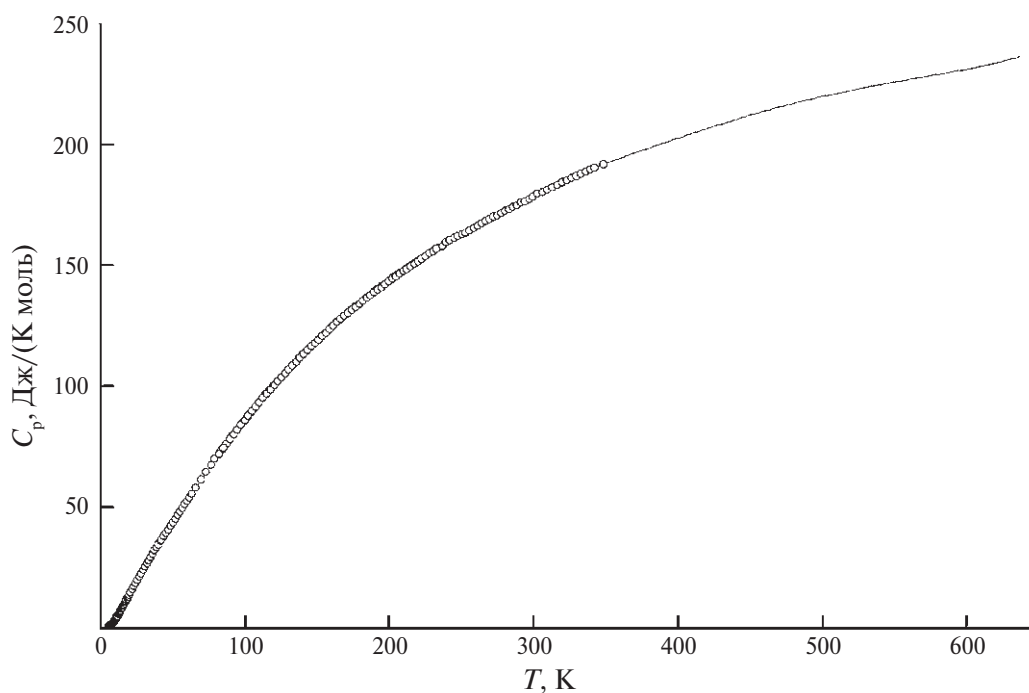


Рис. 3. Температурная зависимость теплоемкости кристаллического $\text{Rb}_{0.95}\text{Nb}_{1.375}\text{Mo}_{0.625}\text{O}_{5.79}$: кружочки соответствуют экспериментальным значениям C_p^0 ; в области 350–640 К приведены сглаженные значения теплоемкости.

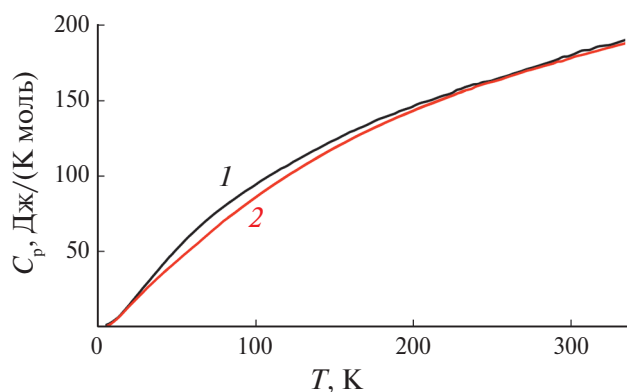


Рис. 4. Сглаженные значения теплоемкости $\text{RbTe}_{1.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_6$ (1) и $\text{Rb}_{0.95}\text{Nb}_{1.375}\text{Mo}_{0.625}\text{O}_{5.79}$ (2) для области 6–340 К.

увеличиваются с ростом температуры и не имеют каких-либо особенностей.

На рис. 4 представлены для сравнения температурные зависимости теплоемкости соединений $\text{Rb}_{0.95}\text{Nb}_{1.375}\text{Mo}_{0.625}\text{O}_{5.79}$ (кривая 1) и $\text{RbTe}_{1.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_6$ (кривая 2). Характер изменения теплоемкости сравниваемых соединений несколько различен, что особенно проявляется в области 12–220 К (наибольшее отклонение 10% наблюдается при 80 К). Поскольку атомный состав элементов в обоих соединениях отличается незначительно (5.8 ед. для $\text{Rb}_{0.95}\text{Nb}_{1.375}\text{Mo}_{0.625}\text{O}_{5.79}$ и 6 ед. для $\text{RbTe}_{1.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_6$ на условный моль), расхождения в характере изменения теплоемкостей могут быть обусловлены различиями в параметрах кристаллических решеток изученных соединений.

При $T > 220$ К теплоемкости образцов начинают сближаться, а при $T > 260$ К их значения при одних и тех же температурах практически совпадают.

Мультифрактальная обработка низкотемпературной теплоемкости. Данные низкотемпературной теплоемкости обработаны на основе мультифрактальной модели. Фрактальная размерность D — показатель степени при температуре в основном уравнении фрактальной модели обработки низкотемпературной теплоемкости. Значение фрактальной размерности D позволяет сделать заключение о типе топологии структуры твердых тел и может быть определено из графика зависимости $\ln C_v$ от $\ln T$ [30]. В частности, это следует из уравнения (1):

$$C_v = 3D(D+1)kN\gamma(D+1)\xi(D+1)(T/\theta_{\max})^D, \quad (1)$$

где k — постоянная Больцмана, N — число атомов в молекуле, $\gamma(D+1)$ — γ -функция, $\xi(D+1)$ — ξ -функция Римана, θ_{\max} — характеристическая температура.

Для конкретного твердого тела

$$D(D+1)kN\gamma(D+1)\xi(D+1)(1/\theta_{\max})^D = A$$

есть постоянная величина. Тогда уравнение (1) можно записать в виде:

$$\ln C_v = \ln A + D \ln T. \quad (2)$$

Согласно этой модели, $D = 1$ соответствует телам цепочечной структуры, $D = 2$ — слоистой структуры и $D = 3$ — пространственной структуры [31].

При использовании соответствующих экспериментальных данных о теплоемкости для интервала 25–50 К и допущении, что при $T < 50$ К величина $C_p^0 = C_v$, установлено, что значения фрактальной размерности и характеристической температуры для изученных сложных оксидов соответственно равны: $D = 1.3$, $\theta_{\max} = 258.4$ К для $\text{Rb}_{0.95}\text{Nb}_{1.375}\text{Mo}_{0.625}\text{O}_{5.79}$ и $D = 1.5$, $\theta_{\max} = 275.3$ К для $\text{RbTe}_{1.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_6$. Полученные нами значения D указывают на цепочно-слоистую топологию структуры образцов и хорошо согласуются со структурными характеристиками данных соединений.

Стандартные термодинамические функции. Необходимые для расчета стандартных термодинамических функций значения теплоемкости образцов $\text{RbTe}_{1.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_6$ и $\text{Rb}_{0.95}\text{Nb}_{1.375}\text{Mo}_{0.625}\text{O}_{5.79}$ в области от температуры начала измерений до $T \rightarrow 0$ получали экстраполяцией зависимостей $C_p^0 = f(T)$ по степенным функциям:

$$C_p^0 = 0.0006^{3.7706}, \quad R^2 = 0.9999$$

$$\text{для } \text{Rb}_{0.95}\text{Nb}_{1.375}\text{Mo}_{0.625}\text{O}_{5.79}$$

$$\text{и } C_p^0 = 0.0336^{2.0486}, \quad R^2 = 0.9999$$

$$\text{для } \text{RbTe}_{1.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_6.$$

Приведенные уравнения с указанными параметрами описывают экспериментальные значения C_p^0 образцов в интервале температур 6–10 К с погрешностью $\pm 1.6\%$.

Стандартные термодинамические функции сложных оксидов $\text{RbTe}_{1.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_6$ и $\text{Rb}_{0.95}\text{Nb}_{1.375}\text{Mo}_{0.625}\text{O}_{5.79}$ представлены в табл. 3 и 4 соответственно. Расчет энтальпии

Таблица 1. Экспериментальные значения теплоемкости кристаллического $\text{RbTe}_{1.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_6$ в Дж/(моль К), $M = 464.7945$ г/моль

T, K	C_p°	T, K	C_p°	T, K	C_p°
Серия 1		25.33	21.51	88.21	86.13
5.24	1.02	26.82	23.38	90.72	88.03
5.82	1.24	28.34	25.46	93.24	89.87
6.14	1.38	29.78	27.18	95.77	91.51
6.63	1.63	31.35	29.1	98.29	93.13
7.15	1.85	32.85	30.91	100.82	95.01
7.66	2.19	34.41	32.97	103.35	96.88
8.21	2.5	36.33	35.31	105.89	98.48
8.74	2.87	38.58	38.06	108.43	100.2
9.22	3.19	40.53	40.59	110.97	101.7
9.81	3.61	42.75	43.19	113.52	103.3
10.24	3.95	44.89	45.89	116.07	105.0
10.84	4.42	46.83	47.91	118.62	106.1
11.19	4.73	49.01	50.48	121.18	107.7
11.59	5.02	51.23	52.91	123.75	109.5
11.99	5.31	53.32	55.21	126.31	110.9
12.39	5.68	55.33	57.48	128.88	112.4
12.79	6.03	57.38	59.66	131.44	113.9
12.81	6.08	59.43	61.62	134.01	115.4
13.45	6.77	61.74	63.91	136.58	116.89
14.00	7.32	63.81	65.92	139.15	118.14
14.75	8.24	65.93	67.94	141.72	119.61
15.51	9.17	68.09	69.98	144.29	121.07
16.17	9.97	70.13	71.78	146.87	122.58
16.84	10.74	72.51	73.89	149.45	123.78
17.51	11.56	74.75	75.78	152.02	125.03
18.19	12.39	77.32	77.83	154.6	126.54
18.87	13.27	78.55	78.8	157.18	127.86
19.56	14.1	81.25	80.92	159.76	129.36
20.25	14.92	83.87	82.98	162.35	130.28
21.24	16.35	Серия 2		164.95	131.61
22.52	17.9	82.53	81.93	167.53	132.66
23.83	19.61	85.7	84.23	170.12	133.85

Таблица 1. Окончание

T, K	C_p^o	T, K	C_p^o	T, K	C_p^o
172.7	135.19	219.49	153.7	268.76	169.9
175.29	136.61	222.13	154.4	271.6	171.1
177.87	137.84	224.79	155.5	274.45	171.9
180.46	138.78	227.45	157.3	277.32	172.8
183.05	139.73	230.1	158	280.21	173.7
185.63	140.72	232.78	159.2	283.1	174.7
188.22	141.62	235.5	160.1	286	175.7
190.8	143.06	238.22	161.1	288.92	176.7
193.39	143.99	240.93	161.3	291.84	177.9
195.98	144.9	243.64	162.4	294.95	179.4
198.57	145.76	246.37	162.9	297.89	179.7
201.16	147.17	249.22	163.4	302.04	181.3
203.75	148.4	251.98	164.4	306.96	183.5
206.37	149.2	254.74	165.3	311.84	184.0
208.98	149.8	257.52	166.1	316.69	186.1
211.6	150.7	260.31	167	321.49	186.9
214.22	151.8	263.11	168.1	325.021	187.4
216.85	152.8	265.93	169	330.023	189.1
				334.987	190.8

Таблица 2. Экспериментальные значения теплоемкости кристаллического $Rb_{0.95}Nb_{1.375}Mo_{0.625}O_{5.79}$ в Дж/(моль К), $M = 361.5513$ г/моль

T, K	C_p^o	T, K	C_p^o	T, K	C_p^o
Серия 3		8.04	1.67	10.78	3.94
6.03	0.57	8.24	1.86	11.21	4.38
6.34	0.69	8.42	1.96	11.62	4.76
6.47	0.73	8.6	2.1	12.01	5.07
6.65	0.81	8.79	2.29	12.42	5.49
6.82	0.9	8.98	2.44	12.83	5.86
7.03	0.99	9.19	2.63	13.24	6.26
7.16	1.07	9.3	2.71	13.66	6.68
7.37	1.21	9.53	2.92	14.08	7.13
7.56	1.34	9.83	3.11	14.5	7.6
7.69	1.43	10.05	3.3	14.93	8.1
7.83	1.51	10.43	3.63	15.36	8.571

Таблица 2. Продолжение

T, K	C_p^o	T, K	C_p^o	T, K	C_p^o
15.8	9.075	48.46	42.17	122.19	101.8
16.24	9.538	50.08	43.62	124.77	103.3
16.68	10.1	51.72	45.11	127.34	105
17.19	10.62	53.35	46.68	129.92	106.7
17.51	11.02	54.99	48.13	132.5	108.4
18.01	11.54	56.64	49.57	135.09	109.9
18.46	12.08	58.29	51.05	137.67	111.6
18.92	12.59	59.95	52.53	140.25	113.2
19.37	13.08	61.6	53.92	142.84	114.7
19.83	13.59	63.26	55.35	145.42	116.3
20.71	14.56	66.14	58.05	148.01	117.7
21.96	15.86	69.77	61.32	150.6	119.3
23.16	17.13	73.12	64.38	153.2	120.7
24.38	18.43	76.48	67.24	155.79	122
25.63	19.75	79.25	69.89	158.38	123.4
26.9	21.09	82.12	72.06	160.97	124.9
28.18	22.38	85.23	74.54	163.57	126.4
29.47	23.83	Серия 1		168.76	129.1
30.77	25.26	82.4	72.49	171.36	130.4
32.09	26.63	84.05	73.69	173.96	131.7
33.42	27.9	86.57	75.57	176.55	133
34.76	29.23	89.09	77.51	179.15	134.2
36.11	30.53	91.61	79.57	181.75	135.4
37.47	31.95	94.14	81.54	184.35	136.6
38.84	33.23	96.68	83.5	186.94	137.8
40.22	34.56	99.22	85.43	189.54	139.1
41.61	35.90	101.72	87.28	192.14	140.2
43.01	37.1	104.23	89.24	194.74	141.4
44.42	38.49	106.78	91.03	197.34	142.5
Серия 4		109.34	92.91	199.93	143.6
42	36.37	111.91	94.73	202.53	144.9
43.6	37.8	114.47	96.49	205.15	146
45.22	39.23	117.04	98.25	207.76	147.1
46.83	40.65	119.61	100	210.37	148.1

Таблица 2. Окончание

T , К	C_p°	T , К	C_p°	T , К	C_p°
213	149.1	313.1	182.4	145.94	116.4
215.62	150.2	316.49	183.3	148.51	118
218.25	151.2	319.85	184.4	151.08	119.3
220.89	152.3	323.17	185.3	153.64	120.8
223.53	153.2	326.47	186.1	156.21	122.1
226.18	154.1	329.73	187.1	158.78	123.7
228.82	155.5	332.97	187.9	161.34	125.2
231.47	156.6	336.17	189	163.91	126.4
234.14	157.4	339.34	189.9	166.47	127.8
236.83	158.1	342.47	191	169.04	129.1
239.51	159.6	Серия 2		171.61	130.4
242.19	160.5	84.49	73.9	174.17	131.6
245.3	161.5	87.29	76.05	176.73	132.9
247.64	162.2	89.81	78.2	179.29	134
253.06	163.6	92.33	80.11	181.84	135.5
255.77	164.4	94.86	82.04	184.4	136.7
258.49	165.5	97.39	84.01	186.96	137.8
261.21	166.5	99.93	85.91	189.51	139.0
263.94	167.4	102.42	87.88	192.06	140.1
266.67	168.3	104.93	89.71	194.61	141.1
269.41	169.2	107.48	91.54	197.16	142.3
272.14	170.2	110.04	93.34	199.7	143.3
274.89	170.9	112.60	95.13	202.24	144.6
277.63	171.7	115.15	96.84	204.78	145.6
280.37	172.5	117.71	98.58	207.3	146.7
283.11	173.4	120.27	100.3	209.85	147.6
285.85	174.2	122.83	102.1	212.39	148.6
288.59	174.9	125.4	103.6	214.94	149.7
291.41	176.2	127.97	105.4	217.49	150.7
294.14	176.4	130.54	107	220.04	151.7
296.86	177.5	133.1	108.6	222.59	152.7
299.57	178.4	135.67	110.2	225.14	153.7
302.74	179.7	138.24	111.7	227.69	155.1
306.23	180.5	140.8	113.3	230.23	155.7
309.69	181.4	143.37	114.9	232.79	156.9

Таблица 3. Стандартные термодинамические функции $\text{RbTe}_{1.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_6$ ($M = 469.7945$ г/моль, $p^\circ = 0.1$ МПа)

T , К	$C_p^\circ(T)$, Дж/(моль К)	$[H^\circ(T) - H^\circ(0)]$, кДж/моль	$S^\circ(T)$, Дж/(моль К)	$-[G^\circ(T) - H^\circ(0)]$, кДж/моль
5	0.908	0.00150	0.432	0.000658
5.5	1.11	0.00201	0.528	0.000898
10	3.78	0.0124	1.83	0.00591
15	8.55	0.0420	4.17	0.0205
20	14.68	0.09991	7.461	0.04931
25	21.11	0.1894	11.43	0.09633
30	27.44	0.3108	15.84	0.1644
35	33.67	0.4636	20.54	0.2553
40	39.86	0.6474	25.44	0.3703
45	45.90	0.8619	30.49	0.5101
50	51.58	1.106	35.62	0.6754
60	62.26	1.675	45.98	1.084
70	71.63	2.346	56.30	1.595
80	79.95	3.104	66.42	2.209
90	87.51	3.942	76.28	2.923
100	94.49	4.853	85.86	3.734
110	101.0	5.830	95.18	4.639
120	107.2	6.872	104.2	5.637
130	113.1	7.973	113.1	6.723
140	118.7	9.132	121.6	7.897
150	124.1	10.35	130.0	9.156
160	129.3	11.61	138.2	10.50
170	134.0	12.93	146.2	11.92
180	138.4	14.29	154.0	13.42
190	142.6	15.70	161.5	15.00
200	146.6	17.14	169.0	16.65
210	150.5	18.63	176.2	18.38
220	154.1	20.15	183.3	20.17
230	157.6	21.71	190.2	22.04
240	161.0	23.30	197.0	23.98
250	164.1	24.93	203.6	25.98
260	167.2	26.59	210.1	28.05
270	170.3	28.27	216.5	30.18
280	173.6	29.99	222.8	32.38
290	177.1	31.75	228.9	34.64
298.15	180.7	33.20	233.9	36.52
300	180.7	33.54	235.0	36.96
310	184.1	35.36	241.0	39.34

Таблица 3. Окончание

T, K	$C_p^\circ(T),$ Дж/(моль К)	$[H^\circ(T) - H^\circ(0)],$ кДж/моль	$S^\circ(T),$ Дж/(моль К)	$-[G^\circ(T) - H^\circ(0)],$ кДж/моль
320	186.6	37.21	246.9	41.78
330	189.1	39.09	252.6	44.27
335	190.8	40.04	255.5	45.55
340	191	40.9	258	46.7
350	194	42.9	264	49.4
360	196	44.8	269	52.1
370	198	46.8	275	54.8
380	199	48.8	280	57.6
390	201	50.8	285	60.4
400	203	52.8	290	63.3
410	205	54.8	295	66.2
420	206	56.9	300	69.2
430	208	59.0	305	72.2
440	209	61.1	310	75.3
450	211	63.2	315	78.4
460	213	65.3	319	81.6
470	214	67.4	324	84.8
480	216	69.6	328	88.1
490	217	71.7	333	91.4
500	219	73.9	337	94.7
510	220	76.1	342	98.1
520	222	78.3	346	101.6
530	223	80.5	350	105.0
540	225	82.8	354	108.6
550	226	85.0	358	112.1
560	228	87.3	363	115.7
570	229	89.6	367	119.4
580	230	91.9	371	123.1
590	232	94.2	375	126.8
600	233	96.5	378	130.6
610	235	98.9	382	134.4
620	236	101.2	386	138.2
630	237	103.6	390	142.1
640	238	105.4	393	145.0

Таблица 4. Стандартные термодинамические функции $\text{Rb}_{0.95}\text{Nb}_{1.375}\text{Mo}_{0.625}\text{O}_{5.79}$ ($M = 361.5513$ г/моль, $p^\circ = 0.1$ МПа)

T, K	$C_p^\circ(T),$ Дж/(моль К)	$[H^\circ(T) - H^\circ(0)],$ кДж/моль	$S^\circ(T),$ Дж/(моль К)	$-[G^\circ(T) - H^\circ(0)],$ кДж/моль
5	0.259	0.000276	0.0703	0.0000754
6	0.559	0.000666	0.141	0.000179
10	3.28	0.00764	0.972	0.00208
15	8.16	0.0357	3.18	0.0121
20	13.78	0.09070	6.308	0.03550
25	19.13	0.1730	9.965	0.07615
30	24.42	0.2819	13.92	0.1359
35	29.56	0.4169	18.08	0.2159
40	34.43	0.5769	22.35	0.3170
45	39.09	0.7608	26.68	0.4396
50	43.64	0.9677	31.03	0.5839
60	52.61	1.449	39.79	0.9381
70	61.73	2.021	48.59	1.380
80	70.39	2.682	57.40	1.910
90	78.50	3.427	66.16	2.528
100	86.18	4.251	74.84	3.233
110	93.49	5.149	83.40	4.025
120	100.4	6.119	91.83	4.901
130	106.9	7.156	100.1	5.861
140	113.1	8.256	108.3	6.903
150	119.1	9.417	116.3	8.026
160	124.7	10.64	124.2	9.229
170	129.9	11.91	131.9	10.51
180	134.8	13.23	139.4	11.87
190	139.4	14.60	146.8	13.30
200	143.9	16.02	154.1	14.80
210	148.2	17.48	161.2	16.38
220	152.2	18.98	168.2	18.03
230	156.0	20.52	175.1	19.74
240	159.7	22.10	181.8	21.53
250	163.1	23.72	188.4	23.38
260	166.5	25.36	194.8	25.29
270	169.7	27.05	201.2	27.28
280	172.8	28.76	207.4	29.32
290	175.9	30.50	213.5	31.42
298.15	178.3	31.94	218.4	33.18
300	178.9	32.28	219.5	33.59

Таблица 4. Окончание

T, K	$C_p^\circ(T),$ Дж/(моль К)	$[H^\circ(T) - H^\circ(0)],$ кДж/моль	$S^\circ(T),$ Дж/(моль К)	$-[G^\circ(T) - H^\circ(0)],$ кДж/моль
310	181.8	34.08	225.5	35.81
320	184.7	35.91	231.3	38.10
330	187.6	37.77	237.0	40.44
340	190.5	39.66	242.6	42.84
345	192.0	40.62	245.4	44.06
350	192	41.6	248	45.3
360	194	43.5	254	47.8
370	197	45.5	259	50.4
380	199	47.4	264	53.0
390	201	49.4	269	55.6
400	203	51.5	275	58.4
410	205	53.5	280	61.1
420	207	55.6	285	64.0
430	209	57.6	289	66.8
440	210	59.7	294	69.8
450	212	61.8	299	72.7
460	214	64.0	304	75.7
470	216	66.1	308	78.8
480	217	68.3	313	81.9
490	219	70.5	317	85.0
500	220	72.6	322	88.2
510	221	74.9	326	91.5
520	223	77.1	330	94.8
530	224	79.3	335	98.1
540	225	81.5	339	101.5
550	226	83.8	343	104.9
560	227	86.1	347	108.3
570	228	88.3	351	111.8
580	229	90.6	355	115.3
590	230	92.9	359	118.9
600	231	95.2	363	122.5
610	233	97.6	367	126.2
620	234	99.9	371	129.9
630	235	102	374	133.6
640	237	104	377	136.4

$[H^\circ(T) - H^\circ(0)]$ и энтропии $S^\circ(T)$ проводили численным интегрированием зависимостей $C_p^\circ = f(T)$ и $C_p^\circ = f(\ln T)$ соответственно. Расчет энергии Гиббса $[G^\circ(T) - H^\circ(0)]$ осуществляли по уравнению Гиббса–Гельмгольца [32, 33].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Впервые методами адиабатической вакуумной и дифференциальной сканирующей калориметрии определены температурные зависимости теплоемкостей сложных оксидов $\text{RbTe}_{1.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_6$ и $\text{Rb}_{0.95}\text{Nb}_{1.375}\text{Mo}_{0.625}\text{O}_{5.79}$ со структурой β -пирохлора в интервале $T = 6\text{--}640$ К. На основании полученных экспериментальных значений рассчитаны стандартные термодинамические функции: теплоемкость, энтальпия, абсолютная энтропия и энергия Гиббса в диапазоне температур $T \rightarrow 0$ до 640 К. По данным о низкотемпературной теплоемкости была проведена мультифрактальная обработка и установлена цепочечно-слоистая топология структуры изученных веществ.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (госзадание FSWR-2023-0024) с использованием оборудования ЦКП “Новые материалы и ресурсосберегающие технологии” (ННГУ им. Н.И. Лобачевского).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Chakoumakos B.C.* // J. Solid State Chem. 1984. V. 53. P. 120. [https://doi.org/10.1016/0022-4596\(84\)90234-2](https://doi.org/10.1016/0022-4596(84)90234-2)
2. *Yamaura J.I., Yonezawa S., Muraoka Y.* // J. Solid State Chem. 2006. V. 179. P. 336. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2005.10.039>
3. *Schwertmann L., Grunert A., Pougin A. et al.* // Adv. Funct. Mater. 2015. V. 25. P. 905. <https://doi.org/10.1002/adfm.201403092>
4. *Jitta R.R., Gundeboina R., Veldurthi N.K. et al.* // J. Chem. Technol. Biotechnol. 2015. V. 90. P. 1937. <https://doi.org/10.1002/jctb.4745>
5. *Shannon M.A., Bohn P.W., Elimelech M. et al.* // Nature Mater. 2008. V. 452. P. 301. <https://doi.org/10.1038/nature06599>
6. *Jayaraman V., Mani A.* // Sep. Purif. Technol. 2020. V. 235. P. 116242. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.116242>
7. *Long Z., Li Q., Wei T. et al.* // J. Hazard Mater. 2020. V. 395. P. 122599. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122599>
8. *Semenycheva L., Chasova V., Matkivskaya J. et al.* // J. Inorg. Organomet. Polym. 2021. V. 31. P. 3572. <https://doi.org/10.1007/s10904-021-02054-6>
9. *Zuarez-Chamba M., Rajendran S., Herrera-Robledo M. et al.* // Environ. Res. 2022. V. 209. P. 112834. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2022.112834>
10. *Guje R., Ravi G., Palla S. et al.* // Mater. Sci. Eng. B. 2015. V. 198. P. 1. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2015.03.010>
11. *Sulaeman U., Yin S., Sato T.* // Appl. Catal. B. 2011. V. 105. P. 206. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2011.04.017>
12. *Ohgushi K., Yamaura J., Ichihara M. et al.* // Phys. Rev. B: Condens. Matter. 2011. V. 83. P. 125103. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.83.125103>
13. *Kaviyarasu K., Magdalan C.M., Jayakumar D. et al.* // J. King Saud Univ. Sci. 2020. V. 32. P. 1516. <https://doi.org/10.1016/j.jksus.2019.12.006>
14. *Varlamova L.A., Ignatov S.K., Fukina D.G. et al.* // J. Phys. Chem. C. 2018. V. 122. P. 24907. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b07117>
15. *Gorshkov A.P., Mazhukina K.A., Volkova N.S. et al.* // J. Solid State Chem. 2022. V. 310. P. 123083. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2022.123083>
16. *Fukina D.G., Shotina V.A., Boryakov A.V. et al.* // ChemPhotoChem. 2023. V. 7. P. e202300072. <https://doi.org/10.1002/cptc.202300072>
17. *Fukina D.G., Koryagin A.V., Titaev D.N. et al.* // Eur. J. Inorg. Chem. 2022. V. 2022. P. e202200371. <https://doi.org/10.1002/ejic.202200371>
18. *Fukina D.G., Koryagin A.V., Koroleva A.V. et al.* // J. Solid State Chem. 2021. V. 300. P. 122235. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2021.122235>
19. *Fukina D.G., Suleimanov E.V., Fukin G.K. et al.* // J. Solid State Chem. 2020. V. 286. P. 121267. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2020.121267>
20. *Gorshkov A.P., Mazhukina K.A., Volkova N.S. et al.* // J. Solid State Chem. 2022. V. 310. P. 123083. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2022.123083>
21. *Fukina D.G., Suleimanov E.V., Boryakov A.V. et al.* // Inorg. Chem. 2020. V. 59. P. 14118. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.0c01895>
22. *Пятериков Е.А., Петьков В.И., Фукина Д.Г. и др.* // Журн. неорган. химии. 2023. Т. 68. С. 1388. <https://doi.org/10.31857/S0044457X23600482>
23. *Мацкевич Н.И., Шлегель В.Н., Григорьева В.Д. и др.* // Журн. неорган. химии. 2022. Т. 67. С. 1373. <https://doi.org/10.31857/S0044457X22100579>
24. *Markin A.V., Smirnova N.N., Fukina D.G. et al.* // J. Chem. Thermodyn. 2021. V. 160. P. 106492. <https://doi.org/10.1016/j.jct.2021.106492>

25. *Varushchenko R.M., Druzhinina A.I., Sorkin E.L.* // J. Chem. Thermodyn. 1997. V. 29. P. 623.
<https://doi.org/10.1006/jcht.1996.0173>
26. *Sabbah R., Xu-wu A., Chickos J.S. et al.* // Thermochim. Acta. 1999. V. 331. P. 93.
[https://doi.org/10.1016/S0040-6031\(99\)00009-X](https://doi.org/10.1016/S0040-6031(99)00009-X)
27. *Hohne G.W.H., Hemminger W.F., Flammersheim H.-J.* Differential scanning calorimetr. New York: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2003.
<https://doi.org/10.1007/978-3-662-06710-9>
28. *Drebushchak V.A.* // J. Therm. Anal. Calorim. 2005. V. 79. P. 213.
<https://doi.org/10.1007/s10973-004-0586-1>
29. *Della Gatta G., Richardson M.J., Sarge S.M. et al.* // Pure Appl. Chem. 2006. V. 78. P. 1455.
<https://doi.org/10.1351/pac200678071455>
30. *Lazarev V.B., Izotov A.D., Gavrichev K.S. et al.* // Thermochim. Acta. 1995. V. 269/270. P. 109.
[https://doi.org/10.1016/0040-6031\(95\)02529-4](https://doi.org/10.1016/0040-6031(95)02529-4)
31. *Тарасов В.В.* // Журн. физ. химии. 1950. Т. 24. № 1. С. 111.
32. *Lebedev B.V.* // Thermochim. Acta. 1997. V. 297. P. 143.
33. *McCullough J.P., Scott D.W.* Calorimetry of Non-reacting Systems. London: Butterworth, 1968.

HEAT CAPACITY AND THERMODYNAMIC PROPERTIES OF COMPLEX OXIDES WITH β -PYROCLORE STRUCTURE $\text{RbTe}_{1.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_6$ AND $\text{Rb}_{0.95}\text{Nb}_{1.375}\text{Mo}_{0.625}\text{O}_{5.79}$

A. V. Markin^a, *, N. N. Smirnova^a, P. E. Goryunova^a, D. G. Fukina^a, E. V. Suleimanov^a

^a*Lobachevsky State University of Nizhny Novgorod, Nizhny Novgorod, 603022 Russia*

**e-mail: markin@chem.unn.ru*

The heat capacity of complex oxides with β -pyrochlore structure $\text{RbTe}_{1.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_6$ and $\text{Rb}_{0.95}\text{Nb}_{1.375}\text{Mo}_{0.625}\text{O}_{5.79}$ was investigated by adiabatic vacuum and differential scanning calorimetry in the temperature range of $T = (6-640)$ K. The standard thermodynamic functions: heat capacity C_p° , enthalpy [$H^\circ(T) - H^\circ(0)$], absolute entropy [$S^\circ(T)$] and the Gibbs energy [$G^\circ(T) - H^\circ(0)$] for the range from $T \rightarrow 0$ to 640 K were calculated based on the obtained experimental data. The low-temperature ($T < 50$ K) heat capacity dependence was analyzed on the basis of multifractal model and chain-layered structure topology of the studied compounds was established.

Keywords: $\text{RbTe}_{1.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_6$, $\text{Rb}_{0.95}\text{Nb}_{1.375}\text{Mo}_{0.625}\text{O}_{5.79}$, adiabatic vacuum calorimetry, differential scanning calorimetry, heat capacity, thermodynamic functions