

# БЕЙОРГАНИКАЛЫҚ ХИМИЯ НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 546.236:[542.91 + 541.11]

К.Т.Рустембеков, А.Т.Дюсекеева

Карагандинский государственный университет им. Е.А.Букетова

## СИНТЕЗ И ТЕРМОХИМИЯ СЕЛЕНАТОВ НЕКОТОРЫХ *s-d*-ЭЛЕМЕНТОВ

*Сұйық фазалық әдіспен алғашқы рет s-d-элементтерінің селенаттары: Na<sub>2</sub>Cd(SeO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, MgCd(SeO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, CaCd(SeO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> синтезделді. Динамикалық калориметрия әдісімен 298,15–673 К температура аралығында қосылыстардың изобаралық жылу сыйымдылықтары зерттеліп, соның негізінде C<sub>p</sub><sup>0</sup>~f(T) тәуелділігінің теңдеулері қорытылып шығарылды және термодинамикалық функциялары анықталды. C<sub>p</sub><sup>0</sup>~f(T) тәуелділік қисығында λ-тәрізді эффектілер байқалды: Na<sub>2</sub>Cd(SeO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (423 К), MgCd(SeO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (348, 473 К), CaCd(SeO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (348, 473 К), олар II-текті фазалық түрленулермен байланысты болуы мүмкін.*

*For the first time the selenates of s-d-elements (Na<sub>2</sub>Cd(SeO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, MgCd(SeO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, CaCd(SeO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>) have been synthesized by liquid-phase method. In the interval 298,15–673 K isobaric heat capacities of the compounds have been investigated by dynamic calorimetry. The equations for covelation C<sub>p</sub><sup>0</sup> ~ f(T) were found out on their basis. Also thermodynamic functions have been determined. On the curves C<sub>p</sub><sup>0</sup> ~ f(T) λ-like effects were revealed which are probably related to phase transition of 2nd type Na<sub>2</sub>Cd(SeO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (423 K), MgCd(SeO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (348, 473 K), CaCd(SeO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (348, 473 K).*

*Посвящается 85-летию нашего  
дорогого учителя академика  
Евнея Арстановича Букетова*

Широкомасштабное внедрение электронной техники в различные отрасли науки и промышленности выдвигает перед неорганической химией задачу поиска новых соединений, обладающих перспективными электрофизическими свойствами, такими как полупроводниковые, сегнетоэлектрические, радиолюминесцентные, пьезо- и пирозлектрические и сверхпроводниковые. В этом плане изучение системы, состоящей из оксидов щелочных (щелочноземельных), *d*-металлов и селена, имеет большое значение для неорганического материаловедения, и образующиеся новые селенаты могут обладать одновременно оригинальными и уникальными свойствами.

Некоторые полупроводниковые, сегнетоэлектрические, магнитные материалы после специальной термической обработки переходят в термодинамически метастабильное состояние. То есть изменяются исходные свойства и параметры этих материалов. Эти процессы возникают вместе со стремлением к строению, при определенных условиях, для перехода вещества в термодинамически стабильное состояние. Для контроля изменения температурной зависимости теплоемкости твердых кристаллических веществ и изменения энергии при обмене катионов применяются методы калориметрических измерений термодинамических свойств кристаллических соединений [1, 2]. Термодинамические и термохимические свойства соединений представляют определенный интерес для моделирования технологического процесса получения веществ с заданными свойствами.

На кафедре неорганической и технической химии КарГУ им. Е.А.Букетова на протяжении ряда лет проводятся систематические исследования по поиску и разработке научных основ направленного синтеза новых оксосоединений селена и теллура с уникальными электрофизическими свойствами [3, 4]. В данной работе приводятся результаты синтеза и калориметрического исследования теплоемкостей новых селенатов некоторых *s-d*-элементов. Исследуемые двойные селенаты синтезировались жидкофазным способом. Исходными компонентами для синтеза служили карбонаты щелочных (ще-

лочноземельных) металлов и d-элементов (марки «х.ч.») и 68 %-ная селеновая кислота марки «х.ч.» в стехиометрических соотношениях.

Синтез проводился в две стадии. В первой стадии в течение 10 часов при температуре 50 °С исходные вещества взаимодействовали друг с другом. Во второй стадии проводился отжиг в течение 15 часов при температуре 250–300 °С для щелочных и 250–550 °С — для щелочноземельных металлов в муфельной печи. После каждого этапа образцы перетирались в агатовой ступке. Полученные вещества охлаждали и помещали в эксикатор над P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Индивидуальность соединения контролировалась методами рентгенофазового и химического анализов [5–7]. Таким образом, впервые синтезированы двойные селенаты s-d-элементов: Na<sub>2</sub>Cd(SeO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, MgCd(SeO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, CaCd(SeO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.

Теплоемкость синтезированных веществ исследовали в интервале температур 298,15–673 К на серийном калориметре ИТ-С-400. Опыты проводились в режиме монотонного нагрева образца со средней скоростью около 0,1 К в секунду при перепадах температур между образцом и средой 3–30 К. При таких перепадах температур измеряются времена запаздывания температуры на тепломере. Следует отметить, что значение перепада температуры определяется величиной теплового потока. Измерительная схема прибора обеспечивает измерения уровня температур в фиксированных точках через 25 °С. Применение прибора ограничивается объемной теплоемкостью  $C_p = 10 \cdot 10^6$  Дж/К·м<sup>3</sup>. Тепломером являлся преобразователь теплового потока, который обеспечивал измерения потоков, выравнивал температуру поверхности образца, давал возможность проводить градуировку непосредственно в тепловом блоке для учета погрешностей. Хладагентом служил жидкий азот. Продолжительность измерений во всем температурном интервале с обработкой экспериментальных данных составляла не более 2,5 часа. Предел допускаемой погрешности прибора по паспортным данным составляет ±10 % [8]. Градуировка прибора осуществлялась на основании определения тепловой проводимости тепломера  $K_m$  [9]. Для этого было проведено несколько экспериментов с медным образцом и пустой ампулой. Тепловая проводимость тепломера определялась по формуле:

$$K_T = C_{обр.м} / (\bar{\tau}_{TM} - \bar{\tau}_T^0), \quad (1)$$

где  $C_{обр.м}$  — полная теплоемкость медного образца, Дж/(моль·К);  $\bar{\tau}_{TM}$  — среднее значение времени запаздывания на тепломере в экспериментах с медным образцом, с;  $\bar{\tau}_T^0$  — среднее значение времени запаздывания в экспериментах с пустой ампулой, с.

Полная теплоемкость медного образца вычислялась по формуле:

$$C_{обр.м} = C_M m_{обр}, \quad (2)$$

где  $C_M$  — табличное значение удельной теплоемкости меди, Дж/(моль·К);  $m_{обр}$  — масса медного образца, кг.

Значение удельной теплоемкости исследуемого вещества вычисляли по формуле:

$$C_{уд} = K_m / m_0 (\tau_T - \tau_T^0), \quad (3)$$

где  $K_T$  — тепловая проводимость тепломера;  $m_0$  — масса исследуемого вещества;  $\tau_T$  — время запаздывания температуры на тепломере, с;  $\tau_T^0$  — время запаздывания температуры на тепломере в экспериментах с пустой ампулой, с.

Из удельной теплоемкости с учетом молярной массы вычисляли значение молярной теплоемкости по формуле:

$$C_M = C_{уд} \cdot M, \quad (4)$$

где  $C_{уд}$  — удельная теплоемкость вещества;  $M$  — молярная масса вещества.

При каждой температуре проводилось пять параллельных опытов, результаты которых усреднялись и обрабатывались методами математической статистики.

При каждой температуре для усредненных значений удельной теплоемкости проводили оценку среднеквадратичного отклонения ( $\bar{\delta}$ ) по [10]:

$$\bar{\delta} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (C_i - \bar{C})^2}{n-1}}, \quad (5)$$

где  $n$  — количество экспериментов;  $C_i$  — измеренное значение удельной теплоемкости;  $\bar{C}$  — среднее арифметическое из измеренных значений удельной теплоемкости.

Для усредненных значений мольной теплоемкости по [3, 4] вычисляли случайную составляющую погрешности:

$$\overset{0}{\Delta} = \frac{\delta \cdot t_p}{C} \cdot 100, \quad (6)$$

где  $\overset{0}{\Delta}$  — случайная составляющая погрешности в %;  $t_p$  — коэффициент Стьюдента (для  $n = 5$ ,  $t_p = 2,75$  при  $p = 0,95$  доверительном интервале).

Систематическую составляющую погрешности рассчитывали по формуле:

$$\Delta_c = \frac{\bar{C} - C_0}{C_0} \cdot 100, \quad (7)$$

где  $\Delta_c$  — систематическая составляющая погрешности в %;  $C_0$  — значение теплоемкости образцовой меры, взятое при температуре, при которой определялась теплоемкость.

Определение предела допустимой погрешности проводили по формуле:

$$\Delta = \Delta_c + \overset{0}{\Delta}. \quad (8)$$

При наших исследованиях систематическая погрешность и ошибки в измерении температуры в расчет не входили, так как они по сравнению со случайной составляющей были пренебрежимо малы. Согласно теории ошибок, если случайная погрешность существенно больше суммы систематической ошибки погрешности шкалы прибора, то точность измерений прибора будет определяться случайной ошибкой [3, 4], т.е. вместо предельной погрешности используется случайная погрешность.

Работа калориметра проверена нами при определении теплоемкости  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Полученное значение  $C_p^0(298,15)$   $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , равное 76,0 Дж/(моль·К), удовлетворительно согласуется с его рекомендованной величиной 79,0 Дж/(моль·К). Эти данные показывают не только достоверность полученных результатов, но и пренебрежимо малое значение систематической ошибки, как, например, измерение погрешности температуры.

Для определения погрешности коэффициентов в уравнениях зависимостей  $C_p^0 \sim f(T)$  использовали величины средних случайных погрешностей для рассматриваемых интервалов температур.

В связи с тем, что технические характеристики прибора не позволяют непосредственно вычислить стандартную энтропию  $S^0(298,15)$  селенатов из опытных данных по  $C_p^0(T)$ , ее оценили, применяя метод ионных инкрементов [11]. На основании известных соотношений с использованием опытных данных по  $C_p^0 \sim f(T)$  и расчетных значений по  $S^0(298,15)$  вычислены температурные зависимости функций  $C_p^0(T)$ ,  $S^0(T)$ ,  $H^0(T) - H^0(298,15)$  и  $\Phi^{xx}(T)$ .

Термодинамические функции  $H^0(T) - H^0(298,15)$ ,  $S^0(T)$  и  $\Phi^{xx}(T)$  вычислены по следующим формулам [3, 4]:

$$H^0(T) - H^0(298,15) = \int_{298,15}^T C_p^0 dT; \quad (9)$$

$$S^0(T) = S^0(298,15) + \int_{298,15}^T \frac{C_p}{T} dT; \quad (10)$$

$$\Phi^{xx}(T) = S^0(T) - \frac{H^0(T) - H^0(298,15)}{T}. \quad (11)$$

Погрешности температурной зависимости энтальпии оценены со средней случайной составляющей погрешности теплоемкости, а погрешности температурной зависимости  $S^0(T)$  и  $\Phi^{xx}(T)$  вычисляли суммированием средней ошибки экспериментального определения теплоемкости и точности расчета энтропии. Результаты вычислений определены в пределах точности расчета.

На приборе ИТ-С-400 в интервале 298,15–673 К были исследованы удельные теплоемкости соединений  $\text{Na}_2\text{Cd}(\text{SeO}_4)_2$ ,  $\text{MgCd}(\text{SeO}_4)_2$ ,  $\text{CaCd}(\text{SeO}_4)_2$ , затем из полученных экспериментальных значений были рассчитаны их мольные теплоемкости. Результаты исследования представлены в таблице 1.

Экспериментальные значения теплоемкостей  $\text{Na}_2\text{Cd}(\text{SeO}_4)_2$ ,  $\text{MgCd}(\text{SeO}_4)_2$ ,  $\text{CaCd}(\text{SeO}_4)_2$ 

$T, \text{K}$	$C_p \pm \bar{\delta}, \text{Дж}/(\text{г}\cdot\text{K})$	$C_p^0 \pm \Delta, \text{Дж}/(\text{моль}\cdot\text{K})$
$\text{Na}_2\text{Cd}(\text{SeO}_4)_2$		
298,15	0,3684±0,0130	164±16
323	0,5143±0,0081	229±10
348	0,6317±0,0069	281±9
373	0,7472±0,0084	332±10
398	0,8070±0,0102	359±13
423	0,8654±0,0033	385±4
448	0,7921±0,0085	352±10
473	0,7199±0,0076	320±9
498	0,6752±0,0076	300±9
523	0,6155±0,0077	273±10
548	0,6055±0,0077	291±4
573	0,5627±0,0078	307±4
598	0,5428±0,0077	330±4
623	0,5865±0,0099	345±4
648	0,6415±0,0089	355±4
673	0,6668±0,0041	363±5
$\text{MgCd}(\text{SeO}_4)_2$		
298,15	0,5468±0,0168	231±20
323	0,6106±0,0066	258±8
348	0,7303±0,0069	309±8
373	0,5983±0,0058	253±7
398	0,7375±0,0056	312±7
423	0,8694±0,0060	367±7
448	0,9541±0,0069	403±8
473	1,0159±0,0076	429±9
498	0,9088±0,0062	384±7
523	0,8382±0,0063	354±7
548	0,7688±0,0063	325±7
573	0,7262±0,0101	307±12
598	0,9026±0,0077	381±9
623	0,9961±0,0066	421±8
648	1,1039±0,0073	467±9
673	1,1870±0,0074	502±9
$\text{CaCd}(\text{SeO}_4)_2$		
298,15	0,4896±0,0189	219±16
323	0,5122±0,0099	224±12
348	0,5750±0,0094	253±12
373	0,7665±0,0092	81±3
398	0,3851±0,0121	169±15
423	0,6047±0,0079	265±10
448	0,7346±0,0103	321±13
473	0,7741±0,0098	339±12
498	0,6733±0,0081	295±10
523	0,5865±0,0122	258±15
548	0,4929±0,0072	217±9
573	0,3961±0,0083	173±10
598	0,4657±0,0053	205±6
623	0,4886±0,0100	215±12
648	0,5228±0,0154	229±19
673	0,5473±0,0132	241±16

Из результатов, приведенных в таблице 1, видно, что во всем температурном интервале погрешности измерения теплоемкостей укладываются в пределы погрешности прибора ИТ-С-400.

При исследовании зависимости теплоемкости  $\text{Na}_2\text{Cd}(\text{SeO}_4)_2$ ,  $\text{MgCd}(\text{SeO}_4)_2$ ,  $\text{CaCd}(\text{SeO}_4)_2$  от температуры при 423 К у  $\text{Na}_2\text{Cd}(\text{SeO}_4)_2$ , при 348 и 473 К у двух других соединений обнаружены резкие аномальные скачки, связанные, вероятно, с фазовыми переходами II-рода. Эти переходы могут быть связаны с катионными перераспределениями, с изменениями коэффициентов термического расширения и изменениями магнитных моментов синтезированного соединения. В связи с наличием фазовых переходов зависимость  $C_p^0 \sim f(T)$  соединений описывали несколькими уравнениями, коэффициенты которых приведены в таблице 2.

Графическое изображение зависимости теплоемкости от температуры соединений приведено ниже на рисунке.

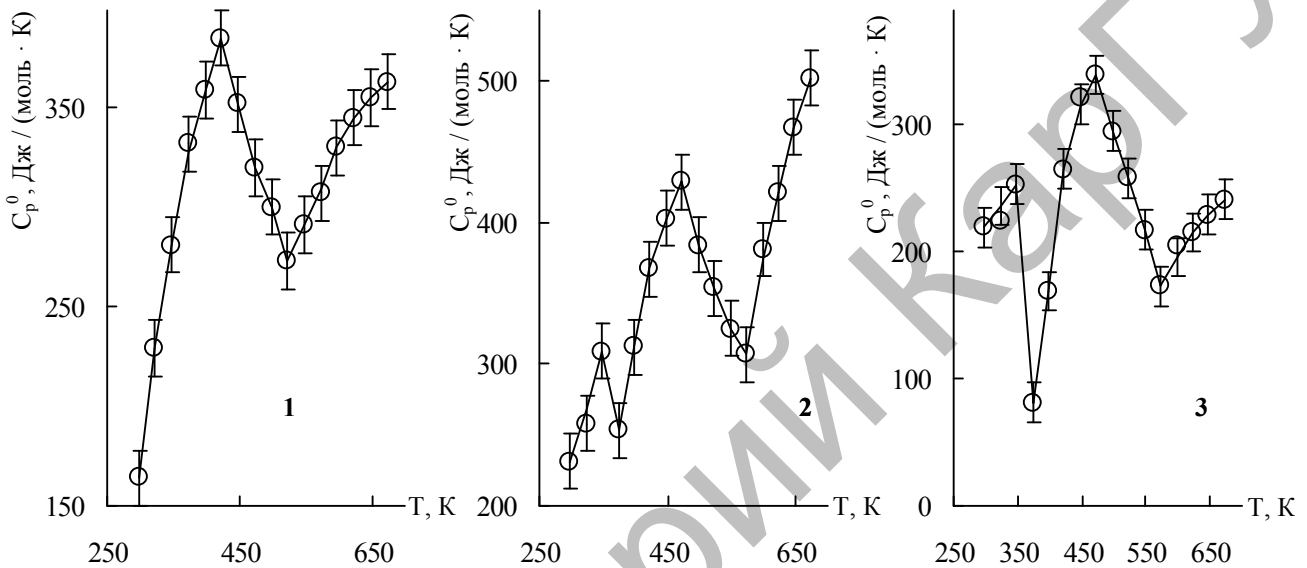


Рис. Зависимости теплоемкостей двойных селенатов кадмия от температуры: 1 —  $\text{Na}_2\text{Cd}(\text{SeO}_4)_2$ ; 2 —  $\text{MgCd}(\text{SeO}_4)_2$ ; 3 —  $\text{CaCd}(\text{SeO}_4)_2$

Таблица 2

**Уравнения температурной зависимости теплоемкостей  $\text{Na}_2\text{Cd}(\text{SeO}_4)_2$ ,  $\text{MgCd}(\text{SeO}_4)_2$ ,  $\text{CaCd}(\text{SeO}_4)_2$  в интервале 298,15–673 К**

Соединение	Коэффициенты уравнения $C_p^0 = a + bT + cT^{-2}$ , Дж/(моль·К)			$\Delta T$ , К
	$a$	$b \cdot 10^{-3}$	$c \cdot 10^5$	
$\text{Na}_2\text{Cd}(\text{SeO}_4)_2$	$603,3 \pm 22,3$	$-2,3 \pm 0,1$	$389,8 \pm 14,4$	298–423
	$854,1 \pm 24,4$	$-1110,2 \pm 31,8$	–	423–598
	$746,3 \pm 21,3$	$-274,7 \pm 7,9$	$-900,4 \pm 25,8$	598–673
$\text{MgCd}(\text{SeO}_4)_2$	$-231,1 \pm 6,2$	$1551,0 \pm 41,7$	–	298–348
	$1085,1 \pm 29,2$	$-2231,2 \pm 60,0$	–	348–373
	$1495,7 \pm 40,2$	$-1217,5 \pm 32,8$	$-1097,3 \pm 29,5$	373–473
	$-520,6 \pm 14,0$	$718,9 \pm 19,3$	$1364,6 \pm 36,7$	473–573
$\text{CaCd}(\text{SeO}_4)_2$	$1792,6 \pm 48,2$	$-830,6 \pm 22,3$	$-3315,4 \pm 89,2$	573–673
	$14,6 \pm 0,7$	$685,4 \pm 32,5$	–	298–348
	$2641,9 \pm 125,2$	$6864,4 \pm 325,4$	–	348–373
	$3033,6 \pm 143,8$	$-3561,3 \pm 168,8$	$-2259,2 \pm 107,1$	373–473
	$1125,7 \pm 53,4$	$-1662,5 \pm 78,8$	–	473–573
	$1113,2 \pm 52,8$	$-741,8 \pm 35,2$	$-1691,0 \pm 80,2$	573–673

Таким образом, впервые в интервале 298,15–673 К экспериментально определены теплоемкости двойных селенатов, выведены уравнения температурной зависимости их теплоемкости [9, 10]. При исследовании температурной зависимости теплоемкости синтезированных соединений, на кривых

$C_p^0 \sim f(T)$  выявлены  $\lambda$ -образные эффекты, вероятно, относящиеся к фазовому переходу II-рода:  $\text{Na}_2\text{Cd}(\text{SeO}_4)_2$  (423 K),  $\text{MgCd}(\text{SeO}_4)_2$  (348, 473 K),  $\text{CaCd}(\text{SeO}_4)_2$  (348, 473 K).

На основании известных соотношений и значений коэффициентов из уравнений температурной зависимости теплоемкости рассматриваемых соединений были рассчитаны термодинамические функции  $S^0(T)$ ,  $H^0(T) - H^0(298,15)$  и  $\Phi^{xx}(T)$ . Полученные результаты приведены в таблице 3. Для всех значений теплоемкости и энтальпии во всем интервале температур оценили средние случайные составляющие погрешности, а для значений энтропии и приведенного термодинамического потенциала в оценку погрешности включили точность расчета энтропии ( $\pm 3\%$ ).

Значения стандартных энтропий были оценены методом ионных энтропийных инкрементов Ку-мока [11] по следующей схеме:

$$S^0(298,15) \text{Na}_2\text{Cd}(\text{SeO}_4)_2 = 2S^i(298,15) \text{Na}^+ + S^i(298,15) \text{Cd}^{2+} + 2S^i(298,15) (\text{SeO}_4)^{2-} \quad (12)$$

$$S^0(298,15) \text{MgCd}(\text{SeO}_4)_2 = S^i(298,15) \text{Mg}^{2+} + S^i(298,15) \text{Cd}^{2+} + 2S^i(298,15) (\text{SeO}_4)^{2-} \quad (13)$$

$$S^0(298,15) \text{CaCd}(\text{SeO}_4)_2 = S^i(298,15) \text{Ca}^{2+} + S^i(298,15) \text{Cd}^{2+} + 2S^i(298,15) (\text{SeO}_4)^{2-}, \quad (14)$$

где  $S^i(298,15)$  — ионный энтропийный инкремент элемента.

Т а б л и ц а 3

**Термодинамические функции  $\text{Na}_2\text{Cd}(\text{SeO}_4)_2$ ,  $\text{MgCd}(\text{SeO}_4)_2$ ,  $\text{CaCd}(\text{SeO}_4)_2$  в интервале 298,15–673 K**

$T, \text{K}$	$C_p^0(T) \pm \Delta$ , Дж/(моль·К)	$S^0(T) \pm \Delta$ , Дж/(моль·К)	$H^0(T) - H^0(298,15) \pm \Delta$ , Дж/моль	$\Phi^{xx}(T) \pm \Delta$ , Дж/(моль·К)
1	2	3	4	5
<b><math>\text{Na}_2\text{Cd}(\text{SeO}_4)_2</math></b>				
298,15	164±5	290±17	-	290±17
300	170±5	291±17	333±10	290±17
325	234±7	307±18	5404±155	290±17
350	284±8	326±19	11900±340	292±17
375	325±9	347±20	19538±559	295±17
400	359±10	369±22	28102±804	299±18
425	387±11	392±23	37429±1070	304±18
450	355±10	413±24	46642±1334	309±18
475	327±9	431±25	55160±1578	315±18
500	299±9	447±26	62985±1801	322±19
525	271±8	461±27	70115±2005	328±19
550	298±9	474±28	77286±2210	334±20
575	318±9	488±29	84963±2430	341±20
600	338±10	502±29	93061±2662	347±20
625	350±10	516±30	101509±2903	354±21
650	361±10	530±31	110248±3153	360±21
675	372±11	543±32	119225±3410	367±22
<b><math>\text{MgCd}(\text{SeO}_4)_2</math></b>				
298,15	231±6	237±7	-	237±13
300	234±6	238±14	465±13	237±13
325	273±7	259±15	6805±183	238±14
350	312±8	280±16	14114±380	240±14
375	248±7	299±17	21021±565	243±14
400	323±9	318±18	28330±762	247±14
425	371±10	339±19	37030±996	252±14
450	406±11	362±21	46762±1258	258±15
475	431±12	384±22	57242±1540	264±15
500	385±10	405±23	67352±1812	270±15
525	352±9	423±24	76543±2059	277±16
550	326±9	439±25	85002±2287	284±16
575	305±8	453±26	92883±2499	291±17
600	373±10	467±27	101475±2730	298±17
625	425±11	484±28	111469±2999	305±17
650	468±13	501±29	122645±3299	313±18

1	2	3	4	5
675	504±14	520±30	134812±3626	320±18
CaCd(SeO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>				
298,15	219±10	252±8	-	252±8
300	220±10	254±20	439±21	252±20
325	237±11	272±21	6158±292	253±20
350	254±12	290±22	12305±583	255±20
375	68±3	301±23	16143±765	258±20
400	197±9	311±24	19831±940	261±20
425	269±13	325±25	25723±1219	264±20
450	315±15	342±26	33080±1568	268±21
475	341±16	359±28	41321±1958	272±21
500	294±14	376±29	49202±2332	277±21
525	253±12	389±30	56044±2656	282±22
550	211±10	340±31	61847±2932	287±22
575	170±8	408±32	66610±3157	292±23
600	198±9	416±32	71292±3379	297±23
625	217±10	425±33	76490±3626	302±23
650	231±11	433±34	82091±3891	307±24
675	241±11	442±34	88000±4171	312±24

Таким образом, впервые методом динамической калориметрии в интервале 298,15–673 К исследованы изобарные теплоемкости синтезированных двойных селенатов *s*-элементов-кадмия, на основе которых выведены уравнения зависимости  $C_p^0 \sim f(T)$ . На кривых зависимостях  $C_p^0 \sim f(T)$  для всех соединений обнаружены  $\lambda$ -образные эффекты, относящиеся к фазовому переходу II рода. Наличие фазового перехода II-рода на кривой теплоемкостей дает возможность предположить о том, что данные соединения могут обладать уникальными электрофизическими свойствами.

Впервые на основе экспериментальных данных по  $C_p^0 \sim f(T)$  и вычисленных значений  $S^0(298,15)$  двойных селенатов определены температурные зависимости термодинамических функций  $S^0(T)$ ,  $H^0(T) - H^0(298,15)$  и  $\Phi^{xx}(T)$ . Термодинамические характеристики новых селенатов являются исходными материалами для включения в фундаментальные банки данных и справочники, могут быть использованы для прогнозирования термодинамических констант аналогичных соединений, направленного синтеза веществ с ценными физико-химическими свойствами.

#### Список литературы

1. Резницкий Л.А. Калориметрия твердого тела. — М.: Изд-во МГУ, 1981. — 183 с.
2. Резницкий Л.А. Исследование метастабильных состояний калориметрическими методами // Итоги науки и техники: Химическая термодинамика и равновесия. — М.: ВИНТИ. Вып. 4. — 1978. — 43 с.
3. Дюсееева А.Т. Синтез и свойства двойных селенатов, теллуридов некоторых *d*-элементов: Автореф. дис. ... канд. хим. наук: 02.00.01. — Караганда: Изд-во КарГУ, 2008. — 19 с.
4. Рустембеков К.Т. Синтез, свойства неорганических соединений на основе халькогенов и их поведение в гидрохимических процессах: Автореф. ... д-ра хим. наук: 02.00.01. — Караганда: КарГУ им. Е.А.Букетова, 2009. — 32 с.
5. Дюсееева А.Т., Рустембеков К.Т. Структура нового двойного селената кадмия-натрия // Актуальные проблемы горно-металлургического комплекса Казахстана: Тр. междунар. науч.-практ. конф. (6–7 декабря 2007 г.). — Караганда: Изд-во КарГТУ, 2007. — С. 336–339.
6. Рустембеков К.Т., Дюсееева А.Т. Синтез, рентгенография и ИК-спектроскопия Na<sub>2</sub>Cd(SeO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> // Вестн. КарГУ. Сер. Химия. — 2007. — № 3(47). — С. 72–74.
7. Рустембеков К.Т., Дюсееева А.Т. Синтез и строение новых двойных селенатов состава Na<sub>2</sub>Me<sup>II</sup>(SeO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(Me<sup>II</sup> — Zn, Cu) // Комплексная переработка минерального сырья: Материалы междунар. науч.-практ. конф., посвящ. 50-летию ХМИ им. Ж.Абишева и 15-летию НЦ КГМС РК (25–26 сент. 2008 г.). — Караганда: ХМИ, 2008. — С. 442–446.
8. Техническое описание и инструкции по эксплуатации ИТ-С-400. — Актюбинск: Актюбинский завод «Эталон», 1986. — 48 с.
9. Платунов Е.С., Буравой С.Е., Курепин В.В., Петров Г.С. Теплофизические измерения и приборы. — Л.: Машиностроение, 1986. — 256 с.
10. Спиридонов В.П., Лопаткин Л.В. Математическая обработка экспериментальных данных. — М.: Изд-во МГУ, 1970. — 221 с.
11. Кумок В.Н. Проблема согласования методов оценки термодинамических констант // Прямые и обратные задачи химической термодинамики. — Новосибирск: Наука, 1987. — С. 108–123.