

СТАНДАРТНАЯ ЭНТАЛЬПИЯ ОБРАЗОВАНИЯ КЕСТЕРИТА $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$

© 2019 г. Т.А. Столярова^а, Е.Г. Осадчий^{а,*}, А.В. Баранов^{а,б}

^аИнститут экспериментальной минералогии РАН
Россия, 142432 Черноголовка, ул. Академ. Осипьяна, 4

^бМосковский государственный университет имени М.В. Ломоносова
Геологический факультет
Россия, 119991, Москва Ленинские горы
*e-mail: eio@iem.ac.ru

Поступила в редакцию 19.01.2018 г.

После доработки 12.03.2018 г.

Принята к публикации 20.04.2018 г.

На основе калориметрических определений энтальпии образования кестерита ($\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$) из простых сульфидов $2\text{CuS} + \text{ZnS} + \text{SnS} \rightarrow \text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ рассчитана стандартная энтальпия образования $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (из элементов при давлении 10^5 Па): $\Delta_f H_{298.15}^0(\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4) = -(467.62 \pm 2.28)$ кДж·моль⁻¹.

Ключевые слова: кестерит, $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, энтальпия, калориметрия

DOI: 10.31857/S0016-7525641101-104

ВВЕДЕНИЕ

Кестерит ($\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, I) – минерал группы станнина ($\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$), встречается в гидротермальных кварц-сульфидных жилах на оловорудных месторождениях, например Кестер, где он был впервые описан (Иванов, Пятенко, 1959) и Дачанг (Китай) (Osadchii, 1996).

Чистый кестерит встречается редко, обычно это твердый раствор кестерит-станнин ($\text{Cu}_2\text{Fe}_x\text{Zn}_{1-x}\text{SnS}_4$) – $\text{Cu}_2\text{Fe}_x\text{Zn}_{1-x}\text{SnS}_4$, содержащий 60–70 мол.% кестеритового компонента (Bernardini et al., 1990). При меньших содержаниях кестеритового компонента твердый раствор является станнином. Аналогичные структурные особенности крайних членов известны и для твердого раствора кестерит-черниит ($\text{Cu}_2\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{SnS}_4$) (Chichagov et al., 1986). Наиболее распространенным парагенезисом является равновесие твердый раствор цинкового станнина-железистый сфалерит ($\text{Fe}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}$), которое описывается обменной реакцией: $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4 + \text{FeS} = \text{Cu}_2\text{FeSnS}_4 + \text{ZnS}$. Пределы катионного и анионного изоморфизма минералов группы станнина в равновесии со сфалеритами изучены экспериментально и хорошо известны (Осадчий, Сорокин, 1989). На основании этих данных определена температурная зависимость константы указанной реакции, используя

как геологический термометр (Nekrasov et al., 1979; Osadchii, 1996).

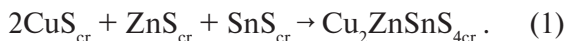
С другой стороны, синтетический аналог чистого кестерита (Copper Zinc Tin Sulfide – CZTS) является перспективным компонентом функциональных материалов солнечной энергетики (Wallace et al., 2017), при этом не имея в составе таких относительно редких или ядовитых элементов, как In, Ga, As.

Отсутствие данных по термодинамическим свойствам минералов группы станнина с химической формулой $\text{A}_2\text{B}_1\text{C}_1\text{D}_4$ и пространственными группами I4 и I42m снижает эффективность геохимических и прикладных исследований. В связи с этим мы продолжаем калориметрические исследования синтетических аналогов минералов группы станнина (Столярова и др., 2018).

Целью данной работы является калориметрическое определение стандартной энтальпии образования кестерита. Измерения проходили с использованием вакуумно-блочного калориметра, разработанного в ИЭМ РАН и позволяющего определение теплового эффекта реакции, проходящей в калориметрическом сосуде при высокой температуре (Васильев, Соболева, 1962; Флейшер, Столярова, 1978).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез кестерита из элементов невозможен, так как избыточное давление паров серы может привести к разрушению ампулы, поэтому изучалась реакция образования кестерита из простых сульфидов:



Исходными веществами для синтеза бинарных сульфидов были следующие элементы: медь электролитическая (99.99) в виде тонкого порошка, цинк металлический (99.99), олово особой чистоты (99.995) в виде слитка и элементарная сера (99.999). Олово предварительно плавилось в кварцевом тигле. Затем расплав выплескивался на гладкую керамическую плиту. Полученный лист разрезался на ленты, а затем на кусочки размером $1 \times 1 \times 0.5$ мм.

Бинарные сульфиды, участвующие в реакции (1), были получены из стехиометрических смесей составляющих элементов при медленном нагревании до 873 К в ампулах из кварцевого стекла, предварительно откаченных до остаточного давления 10^{-3} Торр и герметизированных в пламени кислородной горелки. Время синтеза составляло 3–5 суток, после чего ампулы вскрывались, содержимое гомогенизировалось в агатовой ступке, затем отжиг повторялся при тех же параметрах как минимум один раз. Все полученные сульфиды были проверены на присутствие непрореагировавших компонентов или дополнительных соединений методом рентгенофазового анализа.

Бинарные сульфиды, смешанные согласно стехиометрии реакции (1), помещались в ампулу из кварцевого стекла, которая откачивалась до остаточного давления 10^{-3} Торр и эвакуировалась в пламени кислородной горелки.

После тщательного перемешивания встряхиванием ампула помещалась в электрическую печь сопротивления калориметрической бомбы. Внутренний объем бомбы массой 60 кг заполнялся аргоном до давления 10 атм. Затем бомба помещалась в герметичную оболочку, которая откачивалась до давления 10^{-2} Торр, и давление поддерживалось постоянным в ходе всего опыта. Температура изотермической оболочки (298.15 ± 0.02) К поддерживалась водяным термостатом объемом 300 литров автоматически при постоянном интенсивном перемешивании механической пропеллерной мешалкой. Температура бомбы во время опыта измерялась термометром сопротивления, состоящим из девяти миниатюрных, соединенных последовательно

цилиндрических платиновых датчиков температуры, расположенных равномерно вдоль внешней стенки калориметрической бомбы и обладающих суммарным сопротивлением 988 Ом при 298.15 К.

Калибровка калориметра проводилась с помощью электрической энергии. Предварительные измерения в калориметре показали, что реакция (1) проходит до конца в течение 8–10 минут при температуре нагрева ампулы до 1053 К. Время активного периода (нагрева, 600 с) и общее время проведения опыта (50 мин) были одинаковыми во всех опытах серии. Тепловое значение калориметра определялось с точностью 0.05%. Повторный нагрев ампулы не давал теплового эффекта, что подтверждает прохождение реакции (1) полностью за время первого нагрева. Рентгенофазовый анализ продуктов калориметрических опытов подтвердил наличие в них единственной фазы – кестерита (Schafer, Nitsche, 1974).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты калориметрических измерений энтальпий реакции (1) приведены в табл. Средняя погрешность рассчитывалась на уровне значимости 95 % (Налимов, 1960).

Стандартная энтальпия образования кестерита из элементов по реакции (1) может быть определена с привлечением литературных данных по стандартным энтальпиям образования составляющих сульфидов CuS, ZnS, SnS:

$$\Delta_f H_{298.15}^0 \text{CuS}_{(\text{ковелин})} = -(53.14 \pm 2.28) \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1} \text{ (Cemie, Kleppa, 1988) },$$

$$\Delta_f H_{298.15}^0 \text{ZnS}_{(\text{сфалерит})} = -(204.1 \pm 1.5) \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1} \text{ (Robie, Hemingway, 1995) },$$

$$\Delta_f H_{298.15}^0 \text{SnS}_{(\text{герценбергит})} = -(106.5 \pm 1.5) \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1} \text{ (Robie, Hemingway, 1995).}$$

Согласно реакции (1), стандартная энтальпия образования кестерита определяется как:

$$\begin{aligned} \Delta_f H_{298.15}^0 (\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4) - \\ - 2\Delta_f H_{298.15}^0 (\text{CuS}) - \Delta_f H_{298.15}^0 (\text{ZnS}) - \\ - \Delta_f H_{298.15}^0 (\text{SnS}) = \Delta_f H_{298.15}^0 \end{aligned} \quad (1)$$

откуда

$$\begin{aligned} \Delta_f H_{298.15}^0 (\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4) = \\ = -(467.62 \pm 5.09) \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}. \end{aligned}$$

Таблица. Энтальпия образования кестерита (ММ = 439.2 г/моль) в реакции (1)

№ опыта*	Навеска, г	$\Delta R + \sigma$, Ом**	Количество тепла, выделенное в опыте, Дж			$-\Delta H_{298.15}^{\circ}$, кДж·моль ⁻¹
			общее	на нагревателе	в реакции	
1	1.2000	11.7109	62617.0	62473.7	143.3	52.41
2	1.2000	11.6782	62442.2	62306.7	135.5	49.60
3	1.2000	11.6580	62334.2	62190.7	143.5	52.53
4	1.5001	11.7377	62407.0	62228.7	178.3	52.20
5	1.5006	13.2785	70599.1	70429.5	169.6	49.65
6	1.5004	14.0604	74756.3	74579.8	176.5	51.67
7	1.5007	14.0956	74943.7	74770.8	172.9	50.61
8	1.5005	13.2111	77747.3	77577.9	169.4	49.58
9	1.5000	13.1975	77667.3	77496.7	170.6	49.95
10	1.5002	13.1831	77582.5	77412.7	169.8	49.11
Среднее						50.74 ± 0.80

* — В опытах 1-3 тепловое значение калориметра $W = (5346.9 \pm 2.0)$ Дж·Ом⁻¹; 4-7 — $W = (5316.8 \pm 2.0)$ Дж·Ом⁻¹; 8-10 — $W = (5885.0 \pm 2.0)$ Дж·Ом⁻¹. ** — $\Delta R + \sigma$ — изменение показаний термометра сопротивления с поправкой на теплообмен.

Абсолютная ошибка определения величины стандартной энтальпии образования кестерита составляет ± 8.34 кДж·моль⁻¹, а среднеквадратичная погрешность — ± 5.09 кДж·моль⁻¹.

Авторы признательны инженерам М.В. Фокееву и Н.Н. Жданову за проведение калориметрических опытов, а также В.О. Осадчому за плодотворное участие в подготовке рукописи.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, грант №16-05-00700.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Васильев Я.В., Соболева М.С. (1962) Калориметр для определения теплот высокотемпературных процессов. *Ж. физ. Химии* **36**, 907–909.
- Иванов, В.В., Пятенко, Ю.А. (1959). О так называемом кестерите. *Зап. Всес. минерал. об-ва* **88**(2), 165–168.
- Налимов В.В. (1960) Применение математической статистики при анализе вещества. М.: Наука, 354 с.
- Осадчий Е.Г., Сорокин В.И. (1989) Станнинсодержащие сульфидные системы. М.: Наука, 136 с.
- Столярова Т.А., Баранов А.В., Осадчий Е.Г. (2018) Калориметрическое определение стандартной энтальпии образования станнина ($\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$). *Геохимия* (1), 82–85.
- Флейшер Л.Л., Столярова Т.А. (1978) Автоматизация процесса измерения электрической энергии высоко-

температурной калориметрической установки. *Измерительная техника* **2**, 60–61.

Bernardini G. P., Bonazzi P., Corazza M., Corsini F., Mazzetti G., Poggi L., Tanelli G. (1990). New data on the $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$ - $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ pseudobinary system at 750 and 550 °C. *European Journal of Mineralogy*. **2**(2), 219–225.

Cemie L., Kleppa O.J. (1988) High temperature calorimetry of sulfide systems. *Physics and chemistry of minerals*. **16**(2), 172–179.

Chichagov A.V., Osadchii Eu.G., Usyakovskaya Z.V. (1986) X-ray analysis of the solid solution $\text{Cu}_{2-x}\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{SnS}_4$. *Neues Jahrbuch Miner. Abh.* **155**(1), 15–22.

Nekrasov I.I., Sorokin V.I., Osadchii E.G. (1979) Fe and Zn partitioning between stannite and sphalerite and its application in geothermometry. *Origin and distribution of the elements* (Ed. Ahrens, L.N.). Oxford, New York: Pergamon Press, 739–742.

Osadchii E.G. (1996) Kesterite–sphalerite geothermometer and physicochemical conditions of cassiterite–polymetallic deposit formation in the Dachang ore field (P.R. China), *Geology of Ore Deposits*. **38**(3), 197–207.

Robie R.A., Hemingway B.S. (1995) Thermodynamic properties of minerals and substances at 298.15 and 1 Bar (10^5 Pascals) pressure and at higher temperatures. *U.S. geological survey Bull.* **2131**, 461.

Schäfer W., Nitsche R. (1974). Tetrahedral quaternary chalcogenides of the type $\text{Cu}_2\text{—II—IV—S}_4(\text{Se}_4)$. *Materials Research Bulletin*. **9**(5), 645–654.

Wallace S. K., Mitzi D. B., Walsh A. (2017). The Steady Rise of Kesterite Solar Cells. *ACS Energy Letters*. **2**(4), 776–779.

STANDARD ENTHALPY OF FORMATION KESTERITE $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ **T.A. Stolyarova^a, E.G. Osadchii^{a*}, A.V. Baranov^{a, b}**^a *Institute of Experimental Mineralogy, Russian Academy of Sciences,
Chernogolovka, Moscow region, 142432, Russia*^b *Faculty of Geology, Moscow State University, Moscow, 119991, Russia*
**e-mail: E.Osadchii euo@iem.ac.ru*

The standard enthalpy of kesterite formation ($\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$) is calculated from the calorimetric determinations of the enthalpy of its formation from simple sulphides: $2\text{CuS} + \text{ZnS} + \text{SnS} \rightarrow \text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ using literature data on the standard enthalpies of the formation of simple sulphides. As a result, the standard enthalpy of kesterite formation was determined: $\Delta_f H^\circ 298.15 (\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4) = -(467.62 \pm 2.28) \text{ kJ mol}^{-1}$.

Key words: kesterite, $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, enthalpy, calorimetry

(For citation: Stolyarova T.A., Osadchii E.G., Baranov A.V. Standard Enthalpy of Formation Kesterite $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$. *Geokhimiya*. 2019;64(1):101–104. doi: 10.31857/S0016-7525641101-104)