

# СТАНДАРТНЫЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА $\text{Ag}_3\text{Sn}$ (ШОСАНБЕЦУИТ), ОПРЕДЕЛЕННЫЕ ЭДС-МЕТОДОМ

© 2025 г. М. В. Воронин, Е. Г. Осадчий\*

Институт экспериментальной минералогии имени академика Д.С. Коржинского РАН,  
ул. Академика Осипьяна, 4, Черноголовка, Московская область, 142432 Россия

\*e-mail: euo@iem.ac.ru

Поступила в редакцию 19.07.2024 г.

После доработки 29.08.2024 г.

Принята к публикации 17.09.2024 г.

В системе  $\text{Ag-Sn}$  впервые определены термодинамические свойства шосанбецуита ( $\text{Ag}_3\text{Sn}$ ) в твердотельной гальванической ячейке:  $(-)\text{Pt} \mid \text{Gr} \mid \text{Ag} \mid \text{RbAg}_4\text{I}_5 \mid \text{Ag}_3\text{Sn}, \text{Sn} \mid \text{Gr} \mid \text{Pt}(+)$ , в температурном диапазоне 327–427 К в вакууме. В результате анализа полученных данных рассчитаны стандартные (298.15 К,  $10^5$  Па)  $\Delta_f G^0$ ,  $\Delta_f H^0$  и  $S^0$ , которые составили для  $\text{Ag}_3\text{Sn}$ :  $-21238$  Дж·моль $^{-1}$ ,  $-18763$  Дж·моль $^{-1}$  и  $187.5$  Дж·К $^{-1}$ ·моль $^{-1}$  соответственно.

**Ключевые слова:**  $\text{Ag-Sn}$ ,  $\text{Ag}_3\text{Sn}$ , ЭДС-метод, шосанбецуит

DOI: 10.31857/S0016752525020042, EDN: GPICEO

## ВВЕДЕНИЕ

Станниды серебра ( $\text{Ag}_3\text{Sn}$  ( $\epsilon$ ) и  $\text{Ag}_4\text{Sn}$  ( $\zeta$ )) исследуются как компонент припоев в системах, не содержащих свинца (Esaka et al., 2005; Kotadia et al., 2014; Cui et al., 2023; Hou et al., 2023), а также в качестве анодов литий-ионных батарей (Wachtler et al., 2002). В последнее десятилетие один из интерметаллидов ( $\text{Ag}_3\text{Sn}$ ) в виде золотосодержащей разновидности в ассоциации со станнидами ( $\text{AuSn}_4$ ,  $\text{AuSn}_2$  (румоит) и  $\text{AuSn}$  (юанцзянит)) и другими интерметаллидами золота (рис. 1) встречен в россыпях рек Ольховая 1-я (п-ов Камчатский Мыс, Восточная Камчатка, Россия) и Баимка (Западная Чукотка, Россия) (Санди-мирова и др., 2013; Литвиненко, 2017). Позже был также обнаружен на реке Шосанбецу (г. Хаборо, пров. Румои, преф. Хоккайдо, Япония), в честь которой назван шосанбецуитом (Nishio-Hamane, Saito, 2021). В связи с этим знание фазовых отношений и термодинамической стабильности фаз в системе  $\text{Ag-Sn}$  необходимо для понимания процессов, протекающих с участием указанных соединений, выбора оптимальных условий применения, а также определения условий образования в природной обстановке.

В бинарной системе  $\text{Ag-Sn}$  (рис. 2) установлено два интерметаллида —  $\text{Ag}_3\text{Sn}$  ( $\epsilon$ ) и  $\text{Ag}_4\text{Sn}$  ( $\zeta$ ) (Karakaya, Thompson, 1987). Фаза  $\text{Ag}_3\text{Sn}$  кристаллизуется в ромбической сингонии, пространственная группа  $Pmmn$ , параметры ячейки (нм):  $a = 0.59682$ ,  $b = 0.47802$ ,  $c = 0.5184$  (Fairhurst, Cohen, 1972)

и имеет стехиометрический состав ( $\text{Ag}_3\text{Sn}$ ) со стороны олова. При температуре 221 °С и содержании серебра 3.8 ат. % (Karakaya, Thompson, 1987) в системе происходит эвтектическая кристаллизация ( $L = \text{Ag}_3\text{Sn} + \text{Sn}$ ).

В литературе присутствует обширная информация об исследовании термодинамических свойств в области расплава электрохимическими и калориметрическими методами (Karakaya, Thompson, 1987, с цитированной литературой), но в твердофазной области информация ограничена определением энтальпии (Kleppa, 1955; Flandorfer et al., 2007; Ipser et al., 2007), измерением высокотемпературной теплоемкости (Wallbrecht et al., 1981), а также данными, полученными из оптимизации термодинамических свойств системы  $\text{Ag-Sn}$  (Chevalier, 1988; Kattner, Boettinger, 1994; Xie, Qiao, 1996; Franke, Neuschütz, 2002). В литературе отсутствует информация по определению термодинамических свойств  $\text{Ag}_3\text{Sn}$  с использованием ЭДС-метода.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**Синтез и характеристика твердых фаз.** Для электрохимических измерений синтезирована смесь фаз  $\text{Ag}_3\text{Sn} + \text{Sn}$  из элементов (92 ат. % Sn). Синтез был осуществлен методом плавления под вакуумом заданной смеси металлов  $\text{Ag}$  (99.95) и  $\text{Sn}$  (99.9999) в количестве 3 г в ампуле из кварцевого стекла в пламени кислородной горелки. Образец в виде капли обрабатывался для превращения в диск толщиной примерно 2 мм и диаметром 6 мм (система образца). Рентгенограмма полу-

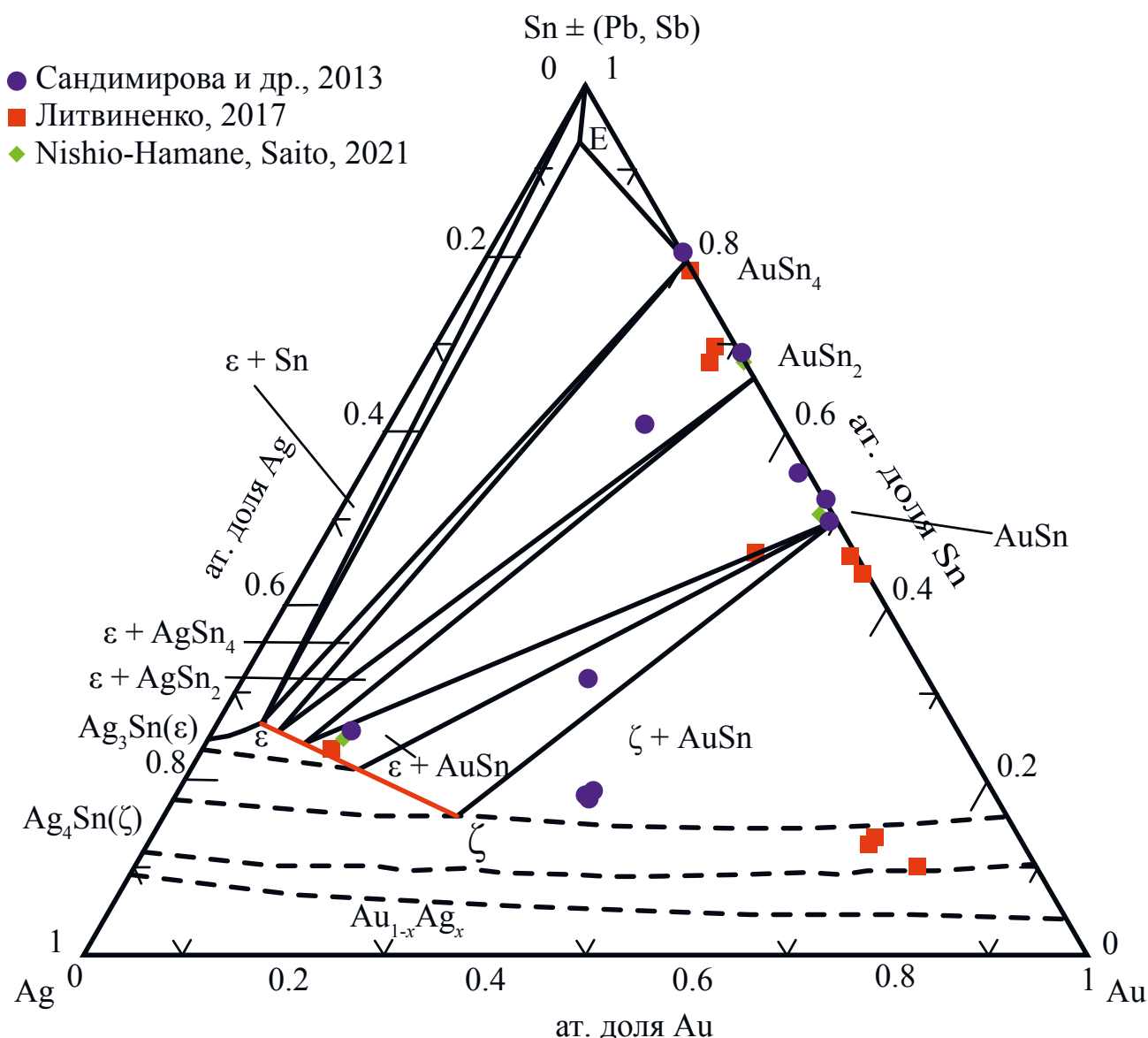


Рис. 1. Природные составы в системе  $\text{Ag-Au-Sn}(\pm\text{Pb, Sb})$ , в сравнении с экспериментальными данными в системе  $\text{Ag-Au-Sn}$  при  $206^\circ\text{C}$  (Prince et al., 2006), E – тройная эвтектика.

ченного образца содержит две фазы, которые соответствуют картам PDF: 01-074-9567 для  $\text{Ag}_3\text{Sn}$  и 01-089-4898 для Sn.

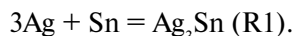
**Изготовление электродов ЭДС ячейки.** Система сравнения (электрод сравнения) изготавливалась из серебряного прутка и представляла собой таблетку диаметром 6 мм и высотой 2 мм. Процедура изготовления системы образца описана выше. Инертные графитовые электроды изготавливались из стержня прессованного спектрально чистого графита диаметром 6 мм и соединялись с платиновой проволокой диаметром 0.2 мм. В качестве твердого электролита использовался монокристаллический  $\text{RbAg}_4\text{I}_5$ , изготовленный в Институте проблем технологии микроэлектроники и особочистых материалов РАН (Черноголовка). Все плоские рабочие поверхности (электрические

контакты) электродов полировались до зеркального блеска. Принципиальная схема электрохимической ячейки приведена в работе (Воронин, Осадчий, 2011).

**ЭДС измерения.** Измерения проводились с помощью универсальной многоканальной компьютерной системы (Жданов и др., 2005). Каналы для измерения ЭДС имеют входное сопротивление не менее  $10^{12}$  Ом. Температура измерялась хромель-алюмелевой термопарой (тип “К”). Точность измерения ЭДС и температуры составляла  $\pm 0.02$  мВ и  $\pm 0.15$  К соответственно. Опыты проводились методом “температурного титрования” (Osadchii, Echmaeva, 2007), т.е. ожиданием установления постоянного (равновесного) значения ЭДС при заданной температуре. Определение равновесных значений ЭДС проводилось в режиме ступенчато-

го нагрева и охлаждения ячейки по методике, детально описанной в работе (Osadchii, Rappo, 2004).

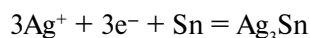
**Фазовые реакции и гальванические ячейки.** В бинарной системе Ag–Sn, в соответствии с фазовой диаграммой (рис. 2), была изучена виртуальная химическая реакция:



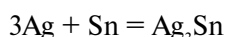
Для реакции образования  $\text{Ag}_3\text{Sn}$  из элементов электрохимический процесс записывается следующим образом:



левый электрод (система сравнения) (–)



правый электрод (система образца) (+)



суммарный потенциалообразующий процесс,

который совпадает с реакцией (R1) и реализован в полностью твердотельной гальванической ячейке:



где  $\text{RbAg}_4\text{I}_5$  –  $\text{Ag}^+$ -проводящий твердый электролит, Gr – графитовый электрод с платиновым (Pt) электрическим контактом.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И РАСЧЕТЫ

**ЭДС величины.** Результаты измерения  $E(T)$  зависимости в ячейке (A) представлены в табл. 1 и в виде линейного уравнения (1), при условии, что  $\Delta_r C_p$  постоянно и равно нулю (рис. 3):

$$E(A), \text{ мВ} = (64.82 \pm 0.74) + (0.02868 \pm 1.91 \cdot 10^{-3}) \cdot T, \quad (1) \\ (327 < T/K < 427), R^2 = 0.9638, k = 36,$$

где  $k$  – количество экспериментальных точек,  $R^2$  – коэффициент детерминации экспериментальных точек. По графику остатков на рис. 3 нет оснований для выбора уравнения более высокого порядка для описания  $E(T)$  и соответственно  $\Delta_r G(T)$ . Здесь и далее стандартные ошибки приведены для 95 % ( $t_{0.975; 36-2} = 2.032244$ ).

**Расчет термодинамических величин.** Энергия Гиббса, энтропия и энтальпия реакции вычислены с помощью основных уравнений термодинамики

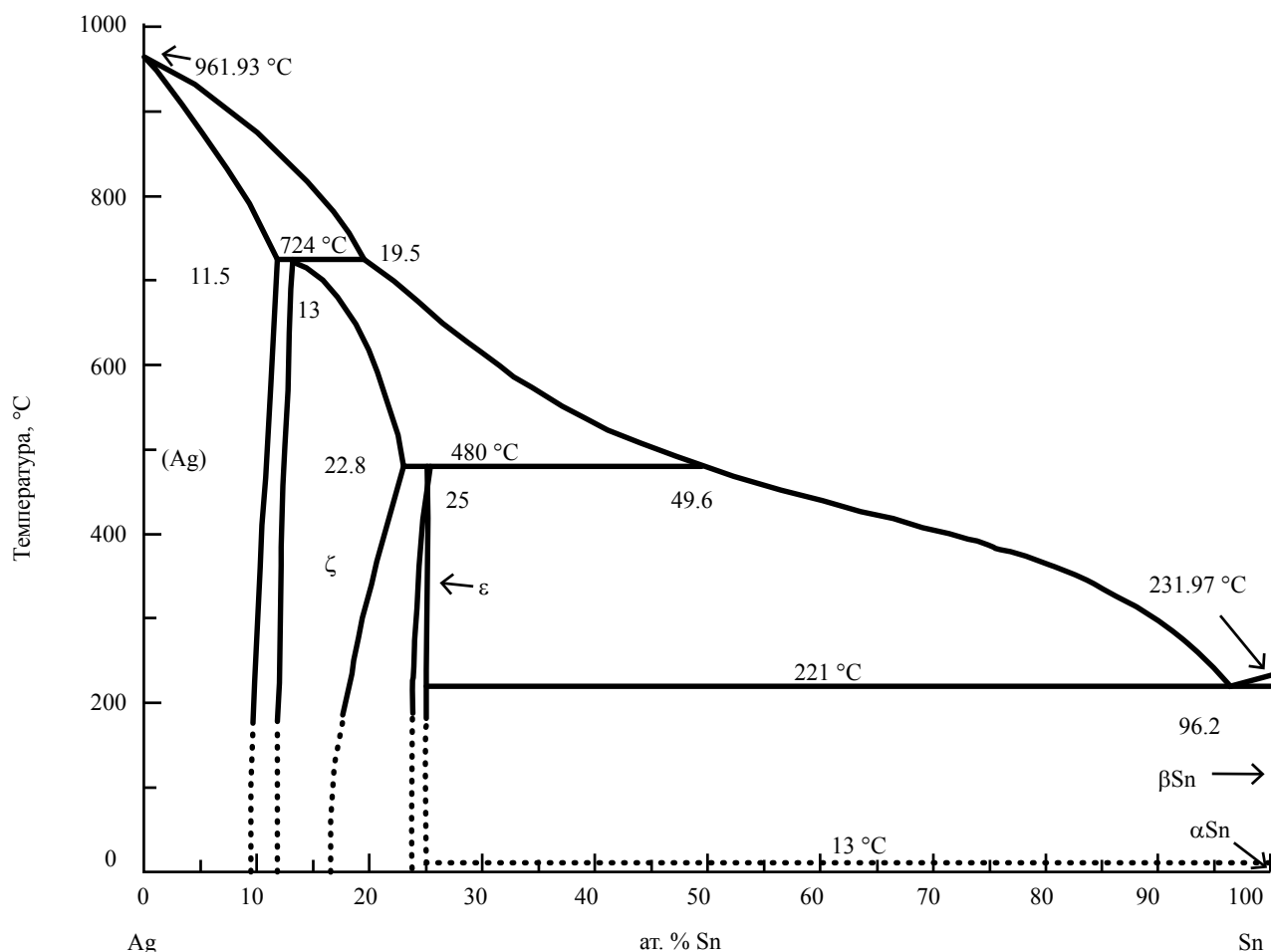


Рис. 2. Фазовая диаграмма системы Ag–Sn по данным (Karakaya, Thompson, 1987).

**Таблица 1.** Измеренные в ячейке (А) значения  $E(T)$ , ( $\Delta E = E_{\text{изм.}} - E_{\text{расч.}}$ )

| $T$ , К | $E$ , мВ | $\Delta E$ | $T$ , К | $E$ , мВ | $\Delta E$ |
|---------|----------|------------|---------|----------|------------|
| 410.85  | 76.42    | -0.19      | 348.15  | 74.71    | -0.10      |
| 400.18  | 76.32    | 0.01       | 337.68  | 74.61    | 0.10       |
| 389.57  | 76.13    | 0.13       | 327.41  | 74.45    | 0.23       |
| 379.08  | 75.81    | 0.11       | 332.58  | 74.28    | -0.09      |
| 368.75  | 75.50    | 0.09       | 342.80  | 74.40    | -0.26      |
| 373.85  | 75.65    | 0.10       | 353.34  | 74.69    | -0.27      |
| 384.28  | 75.96    | 0.11       | 363.68  | 75.05    | -0.21      |
| 394.79  | 76.31    | 0.16       | 373.89  | 75.41    | -0.14      |
| 405.40  | 76.58    | 0.12       | 384.20  | 75.75    | -0.10      |
| 416.22  | 76.75    | -0.02      | 394.77  | 76.10    | -0.05      |
| 426.93  | 76.84    | -0.24      | 405.47  | 76.46    | 0.00       |
| 421.53  | 76.68    | -0.24      | 416.16  | 76.80    | 0.03       |
| 410.88  | 76.67    | 0.05       | 426.83  | 76.75    | -0.32      |
| 400.14  | 76.32    | 0.01       | 421.49  | 77.05    | 0.13       |
| 389.60  | 76.17    | 0.17       | 410.83  | 76.77    | 0.16       |
| 379.14  | 75.78    | 0.08       | 400.21  | 76.45    | 0.14       |
| 368.70  | 75.37    | -0.03      | 389.53  | 76.12    | 0.12       |
| 358.54  | 74.92    | -0.19      | 379.07  | 75.81    | 0.11       |

из температурных зависимостей ЭДС ( $E$ , мВ) гальванической ячейки:

$$\Delta_r G \text{ (Дж}\cdot\text{моль}^{-1}) = -n \cdot F \cdot 10^{-3} E;$$

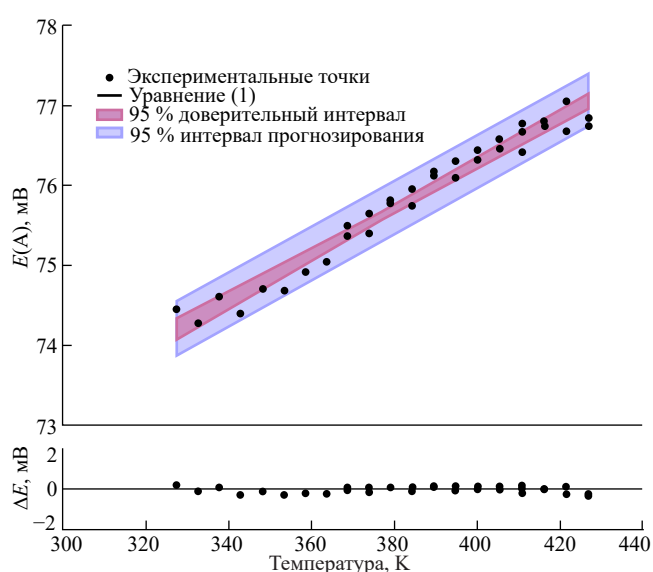
$$\Delta_r S \text{ (Дж}\cdot\text{К}^{-1}\cdot\text{моль}^{-1}) = n \cdot F \cdot 10^{-3} \cdot (dE/dT);$$

$$\Delta_r H \text{ (Дж}\cdot\text{моль}^{-1}) = -n \cdot F \cdot 10^{-3} \cdot [E - (dE/dT) \cdot T],$$

где  $n = 3$  – количество электронов в реакции (R1),  $E$  – ЭДС в милливольты и  $F = 96485.34$  Кл·моль<sup>-1</sup> – константа Фарадея.

С использованием вспомогательных данных по энтропиям серебра и олова произведен расчет стандартных термодинамических свойств станнида серебра. Полученные значения, а также вспомогательные и литературные данные приведены в табл. 2.

Средняя квадратичная ошибка уравнения регрессии  $\Delta_f G^0(T)$  равна  $\hat{\sigma} = 91$  Дж·моль<sup>-1</sup>. Доверительный интервал  $\Delta_f G^0(T)$  при 298.15 К составляет 51 Дж·моль<sup>-1</sup>. Интервал прогнозирования  $\Delta_f G^0(T)$  при 298.15 К равен 105 Дж·моль<sup>-1</sup>. Таким образом,


**Рис. 3.** Экспериментальные значения  $E(T)$ , полученные в ячейке (А). Внизу приведен график остатков.

**Таблица 2.** Стандартные (298.15 К, 10<sup>5</sup> Па) термодинамические свойства Ag<sub>3</sub>Sn, Ag и Sn

| Фаза                   | $\Delta_f G^\circ$<br>(Дж·моль <sup>-1</sup> ) | $S^\circ$<br>(Дж·К <sup>-1</sup> ·моль <sup>-1</sup> ) | $\Delta_f H^\circ$<br>(Дж·моль <sup>-1</sup> ) | Ссылка                    |
|------------------------|------------------------------------------------|--------------------------------------------------------|------------------------------------------------|---------------------------|
| Ag                     | 0                                              | 42.677                                                 | 0                                              | Barin, 1995               |
| Sn                     | 0                                              | 51.195                                                 | 0                                              | «»                        |
| Ag <sub>3</sub> Sn (ε) | -18983                                         | 184.1                                                  | -17528                                         | Chevalier, 1988           |
|                        | -15772                                         | 193.5                                                  | -11508                                         | Kattner, Boettinger, 1994 |
|                        | -25201                                         | 212.1                                                  | -15394                                         | Xie, Qiao, 1996           |
|                        | -18544                                         | 190.1                                                  | -15304                                         | Franke, Neuschütz, 2002   |
|                        | —                                              | —                                                      | -17154 ± 1673                                  | Глушко, 1965–1982         |
|                        | —                                              | —                                                      | -16800 ± 4000*                                 | Flandorfer et al., 2007   |
|                        | —                                              | —                                                      | -16720 ± 4000**                                | Ipser et al., 2007        |
|                        | -21238 ± 51                                    | 187.5 ± 0.6                                            | -18763 ± 214                                   | данная работа             |

\* Для состава Ag<sub>2,96</sub>Sn<sub>1,04</sub>. \*\* Для состава Ag<sub>2,976</sub>Sn<sub>1,024</sub>.

**Таблица 3.** Значения энергии Гиббса ( $\Delta_f G^0(T)$ , Дж·моль<sup>-1</sup>) для Ag<sub>3</sub>Sn в температурном диапазоне 300–500 К по данным разных авторов

| Ссылка                    | Температура, К |        |        |        |        |
|---------------------------|----------------|--------|--------|--------|--------|
|                           | 300            | 350    | 400    | 450    | 500    |
| Chevalier, 1988           | -18992         | -19236 | -19480 | -19724 | -19968 |
| Kattner, Boettinger, 1994 | -15798         | -16514 | -17229 | -17944 | -18659 |
| Xie, Qiao, 1996*          | -25262         | -26906 | -28551 | -30196 | -31840 |
| Franke, Neuschütz, 2002   | -18566         | -19109 | -19653 | -20196 | -20740 |
| наши данные               | -21253         | -21668 | -22083 | -22498 | -22913 |

\* Рассчитано по уравнению  $\Delta_f G^0(T)$  (Дж·моль<sup>-1</sup>) = -15394 - 32.892T.

доверительный интервал предсказанного (экстраполированного) значения  $\Delta_f G^0(298.15 \text{ К})$  почти в два раза меньше, чем средняя квадратичная ошибка уравнения регрессии. Электрохимические эксперименты — одни из самых точных способов определения термодинамических свойств простых соединений. Зачастую большую ошибку при расчетах сложных реакций вносит использование вспомогательных величин — термодинамических свойств соединений, участвующих в исследуемой реакции. В этой работе расчет  $\Delta_f G^0(T)$  Ag<sub>3</sub>Sn не потребовал использования энергии Гиббса других соединений, потому доверительный интервал  $\Delta_f G^0(T)$  соответствует доверительному интервалу энергии Гиббса реакции,  $\Delta_f G^0(T)$ , полученной только из электрохимического эксперимента.

## ДИСКУССИЯ

Ранее значения термодинамических свойств для Ag<sub>3</sub>Sn были получены косвенно из оптимизации фазовой диаграммы Ag–Sn, на основании многочисленных экспериментальных данных по фазовым отношениям в системе и термодинамическим данным, полученным в области существования расплава (Chevalier, 1988; Kattner, Boettinger, 1994; Xie, Qiao, 1996; Franke, Neuschütz, 2002). Данные для Ag<sub>3</sub>Sn, как правило, в этих работах приводятся в виде уравнения температурной зависимости энергии Гиббса. Стоит отметить, что в указанных работах не всегда приводится температурный диапазон применимости уравнения, а также не всегда указывается, для какого стандартного состояния элементов приведены данные для энергии Гиббса, но, вероятно, стандартным состоянием серебра и олова является

кристаллическое при 298.15 К и  $10^5$  Па. Тогда указанными уравнениями можно пользоваться до температуры плавления олова (504 К).

Сравнение литературных данных с данными, полученными в этой работе, приведено в табл. 3 и на рис. 4. Можно отметить несколько завышенное значение энергии Гиббса, приведенное в работах (Chevalier, 1988; Kattner, Boettinger, 1994; Franke, Neuschütz, 2002) по сравнению с данными настоящей работы. В работе (Xie, Qiao, 1996) вероятнее всего допущена ошибка в приведенном уравнении температурной зависимости энергии Гиббса, т.к. в таком случае ниже 500 К значение становится положительным, а фаза метастабильной (т.е. является высокотемпературной), что находится в противоречии с непосредственными выводами как самой работы, так и данными других авторов. Исходя из вышеизложенного, в уравнении из указанной выше работы был заменен знак при свободном члене уравнения. Несмотря на это, данные (Xie, Qiao, 1996) значительно отличаются как от наших данных, так и от данных других авторов (табл. 3, рис. 4).

Значительные расхождения между значениями  $\Delta G^0(T)$  для  $\text{Ag}_3\text{Sn}$ , полученными в результате оптимизации системы  $\text{Ag-Sn}$ , и из прямых ЭДС измерений в данной работе, говорят о необходимости проведения повторной оптимизации термодинамики системы  $\text{Ag-Sn}$  с учетом вновь полученных результатов.

Тот факт, что шосанбецуит обнаружен только в россыпях, оставляет открытым вопрос о формировании ассоциаций с его участием, т.е. образуется ли он в первичных рудах и гидротермально измененных породах или непосредственно в россыпях (Сандимирова и др., 2013). Вместе с тем новые данные позволяют оценить физико-химические условия, необходимые для образования шосанбецуита в эндогенных процессах.

Авторы благодарят научного редактора статьи О.Л. Кускова и двух анонимных рецензентов за полезные замечания.

Работа выполнена в рамках госзадания ИЭМ РАН (FMUF-2022-0002).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Воронин М.В., Осадчий Е.Г. (2011) Определение термодинамических свойств селенида серебра методом гальванической ячейки с твердыми и жидкими электролитами. *Электрохимия*. **47**, 446–452.
- Глушко В.П. (отв. ред.). (1965–1982) Термические константы веществ: Справочник в 10-и выпусках. М.: ВИНТИ, электронная версия (под руководством Иориш В.С. и Юнгман В.С.): <https://www.chem.msu.ru/cgi-bin/tkv.pl?show=welcom.html>.
- Жданов Н.Н., Осадчий Е.Г., Зотов А.В. (2005) Универсальная измерительная система для электрохимических измерений в гидротермальных и конденсированных средах. *Сборник материалов XV Российского*

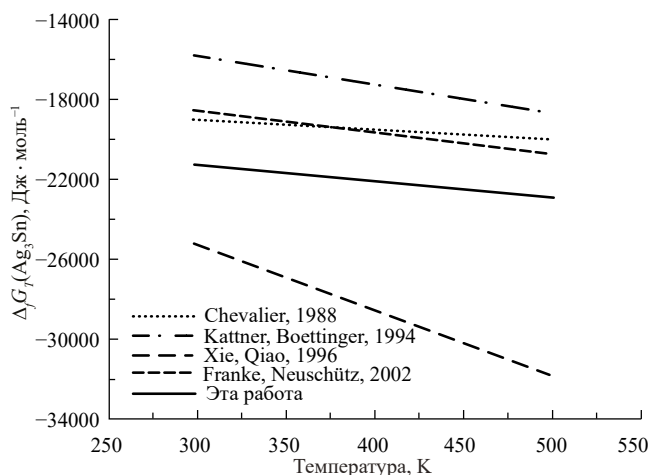


Рис. 4. Температурная зависимость энергии Гиббса  $\text{Ag}_3\text{Sn}$  по данным разных авторов.

*Совещания по Экспериментальной Минералогии*. Сыктывкар: Изд-во «Геопринт», 166–168.

Литвиненко И.С. (2017) Интерметаллиды золота из россыпи реки Баймка (Западная Чукотка). *Записки Российского минералогического общества*. **146**(5), 31–43.

Сандимирова Е. И., Сидоров Е. Г., Чубаров В. М., Ибрагимова Э. К., Антонов А. В. (2013) Самородные металлы и интерметаллиды в шлиховых ореолах реки Ольховая 1-я (Камчатский мыс, Восточная Камчатка). *Записки Российского минералогического общества*. **142**(6), 78–88.

Barin I. (1995) Thermochemical data of pure substances. Third Edition. Two Volumes: vol. 1 (Ag–Kr) and vol. II (La–Zr). VCH: New York, 1900 p.

Chevalier P.Y. (1988) A thermodynamic evaluation of the Ag–Sn system. *Thermochim. Acta*. **136**, 45–54.

Cui Y., Xian J.W., Zois A., Marquardt K., Yasuda H., Gourelay C.M. (2023) Nucleation and growth of  $\text{Ag}_3\text{Sn}$  in Sn–Ag and Sn–Ag–Cu solder alloys. *Acta Mater.* **249**, 118831.

Esaka H., Shinozuka K., Tamura M. (2005) Evolution of structure unidirectionally solidified Sn– $\text{Ag}_3\text{Sn}$  eutectic alloy. *Mater. Trans.* **46**(5), 916–921.

Fairhurst C.W., Cohen J.B. (1972) The crystal structures of two compounds found in dental amalgam:  $\text{Ag}_2\text{Hg}_3$  and  $\text{Ag}_3\text{Sn}$ . *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* **28**(2), 371–378.

Flandorfer H., Saeed U., Luef C., Sabbar A., Ipser H. (2007) Interfaces in lead-free solder alloys: Enthalpy of formation of binary Ag–Sn, Cu–Sn and Ni–Sn intermetallic compounds. *Thermochim. Acta*. **459**(1–2), 34–39.

Franke P., Neuschütz D. (eds.). (2002) Ag–Sn (Silver–Tin). *Landolt-Börnstein – Group IV “Physical Chemistry”, Volume 19 “Thermodynamic Properties of Inorganic Materials”, Subvolume 19B1 “Binary Systems. Part 1: Elements and Binary Systems from Ag–Al to Au–Tl”*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 4 p.

- Hou N., Xian J.W., Sugiyama A., Yasuda H., Gourlay C.M. (2023) Ag<sub>3</sub>Sn morphology transitions during eutectic growth in Sn–Ag alloys. *Metall. Mater. Trans. A*. **54**(3), 909–927.
- Ipser H., Flandorfer H., Luef C., Schmetterer C., Saeed U. (2007) Thermodynamics and phase diagrams of lead-free solder materials. *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* **18**, 3–17.
- Karakaya I., Thompson W.T. (1987) The Ag–Sn (silver-tin) system. *Bull. Alloy Phase Diagrams*. **8**(4), 340–347.
- Kattner U.R., Boettinger W.J. (1994) On the Sn–Bi–Ag ternary phase diagram. *J. Electron. Mater.* **23**, 603–610.
- Kleppa O.J. (1955) A calorimetric investigation of the system silver-tin at 450°C. *Acta Metall.* **3**(3), 255–259.
- Kotadia H.R., Howes P.D., Mannan S.H. (2014) A review: On the development of low melting temperature Pb-free solders. *Microelectron. Reliab.* **54**(6–7), 1253–1273.
- Nishio–Hamane D., Saito K. (2021) Au (Ag)–Sn–Sb–Pb minerals in association with placer gold from Rumoi province of Hokkaido, Japan: a description of two new minerals (rumoiite and shosanbetsuite). *J. Mineral. Petrol. Sci.* **116**(5), 263–271.
- Osadchii E.G., Echmaeva E.A. (2007) The system Ag–Au–Se: Phase relations below 405 K and determination of standard thermodynamic properties of selenides by solid-state galvanic cell technique. *Am. Mineral.* **92**, 640–647.
- Osadchii E.G., Rappo O.A. (2004) Determination of standard thermodynamic properties of sulfides in the Ag–Au–S system by means of a solid-state galvanic cell. *Am. Mineral.* **89**, 1405–1410.
- Prince A., Liang P., Tedenac J.-C., Lakiza S., Dobatkina T. (2006) Ag–Au–Sn (Silver–Gold–Tin). *Landolt–Börnstein – Group IV “Physical Chemistry”, Volume 11 “Ternary Alloy Systems – Phase Diagrams, Crystallographic and Thermodynamic Data critically evaluated by MSIT”, Subvolume 11B “Noble Metal Systems. Selected Systems from Ag–Al–Zn to Rh–Ru–Sc”*. Effenberg G., Ilyenko S. (eds.), Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 11 p.
- Wachtler M., Winter M., Besenhard J.O. (2002) Anodic materials for rechargeable Li-batteries. *J. Power Sources*. **105**, 151–160.
- Wallbrecht P.C., Blachnik R., Mills K.C. (1981) The heat capacity and enthalpy of some Hume-Rothery phases formed by copper, silver and gold. Part II. Cu+Ge, Cu+Sn, Ag+Sn, Au+Sn, Au+Pb systems. *Thermochim. Acta*. **46**(2), 167–174.
- Xie Y., Qiao Z. (1996) Thermodynamic reoptimization of the Ag–Sn system. *J. Phase Equilib.* **17**, 208–217.

## STANDARD THERMODYNAMIC PROPERTIES OF Ag<sub>3</sub>Sn (SHOSANBETSUITE): EMF Data

© 2025 M. V. Voronin, E. G. Osadchii\*

*D.S. Korzhinskii Institute of Experimental Mineralogy of Russian Academy of Sciences,  
Academica Osypyanaya ul., 4, Chernogolovka, Moscow region, 142432 Russian Federation*

*\*e-mail: euo@iem.ac.ru*

Received July 19, 2024; revised August 29, 2024; accepted September 17, 2024

Thermodynamic properties of shosanbetsuite (Ag<sub>3</sub>Sn) are first determined in the Ag–Sn system in a galvanic cell (–) Pt | Gr | Ag | RbAg<sub>4</sub>I<sub>5</sub> | Ag<sub>3</sub>Sn, Sn | Gr | Pt (+) within the temperature range of 327–427 K in vacuum. Analysis of the data makes it possible to calculate the standard (298.15 K, 10<sup>5</sup> Pa)  $\Delta_f G^0$ ,  $\Delta_f H^0$ , and  $S^0$  of Ag<sub>3</sub>Sn: –21238, –18763 J mol<sup>–1</sup>, and 187.5 J K<sup>–1</sup> mol<sup>–1</sup>, respectively.

**Keywords:** Ag–Sn, Ag<sub>3</sub>Sn, EMF-method, shosanbetsuite