

EDN: UKIYKQ

УДК 536.63

Thermodynamic Properties of Bismuth Oxide Compounds with Germanium

Nadezhda A. Galiakhmetova,
Natalia V. Belousova and Lyubov T. Denisova*
*Siberian Federal University
Krasnoyarsk, Russian Federation*

Received 16.09.2022, received in revised form 05.04.2023, accepted 15.05.2023

Abstract. The temperature dependence (350–1050 K) of the heat capacity of the $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ and $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ has been determined by differential scanning calorimetry. For these compounds and Bi_2GeO_5 , $\text{Bi}_2\text{Ge}_3\text{O}_9$, the calculation of heat capacity was carried out using the methods of Kubashevsky, Neman-Kopp and group deposits. The correlation between the specific heat capacity and the composition of the Bi_2O_3 - GeO_2 system was established.

Keywords: bismuth germanates, high-temperature heat capacity, thermodynamic properties.

Citation: Galiakhmetova N.A., Belousova N.V., Denisova L.T. Thermodynamic properties of bismuth oxide compounds with germanium. J. Sib. Fed. Univ. Chem., 2023, 16(2), 236–243. EDN: UKIYKQ



Термодинамические свойства оксидных соединений висмута с германием

Н. А. Галиахметова, Н. В. Белоусова, Л. Т. Денисова
*Сибирский федеральный университет
Российская Федерация, Красноярск*

Аннотация. Методом дифференциальной сканирующей калориметрии исследована температурная теплоемкость $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ и $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ в области 350–1000 К. Для этих соединений и Bi_2GeO_5 , $\text{Bi}_2\text{Ge}_3\text{O}_9$ проведен расчет теплоемкости методами Кубашевского, Неймана-Коппа и групповых

© Siberian Federal University. All rights reserved

This work is licensed under a Creative Commons Attribution-NonCommercial 4.0 International License (CC BY-NC 4.0).

* Corresponding author E-mail address: ldenisova@sfu-kras.ru

вкладов. Установлена корреляция между удельной теплоемкостью и составом системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2$.

Ключевые слова: германаты висмута, высокотемпературная теплоемкость, термодинамические свойства.

Цитирование: Галияхметова Н. А., Белоусова Н. В., Денисова Л. Т. Термодинамические свойства оксидных соединений висмута с германием. Журн. Сиб. федер. ун-та. Химия, 2023, 16(2). С. 236–243. EDN: UKIYKQ

Введение

В течение длительного времени внимание исследователей и практиков привлекают висмут-содержащие материалы [1, 2]. Связано это с широкими возможностями их практического материала. Так, например, допирование ионами висмута Bi^{3+} различных материалов (KCl ; CaO ; R_2O_3 (R = редкоземельные элементы); гранаты $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$, $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ и др.; YAlO_3 и GdAlO_3 ; оксиортосиликаты Y_2SiO_5 , Lu_2SiO_5 ; CaWO_4 и PbWO_4 ; $\text{LiLaP}_4\text{O}_{12}$, YPO_4 , LuPO_4 ; редкоземельные ортованадаты; YNbO_4 ; бораты ScBO_3 , LaBO_3 , YBO_3 , LuBO_3 и др.), позволяет существенно изменить их оптические свойства [3]. По данным этих авторов, быстрый рост числа публикаций о люминесценции висмута можно связать с тем, что из-за большого числа возможных валентных состояний материалы, содержащие висмут, проявляют разнообразие свойств люминесценции, демонстрируя излучение от ультрафиолетового до инфракрасного диапазона. Последнее позволяет использовать эти материалы в биомедицине, телекоммуникациях, лазерах, для освещения белым цветом (так называемые белые светодиоды), в борьбе с подделками и т.д. [3]. Оксиды висмута Bi_2O_3 и германия GeO_2 часто используются для получения различных стекол [4–9].

Особый интерес вызывают оксидные соединения, образующиеся в системе $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2$. Она характеризуется наличием двух конгруэнтно плавящихся соединений, силленита $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ (1196 К), эвлитина $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ (1317 К) и инконгруэнтно плавящегося бенитоита $\text{Bi}_2\text{Ge}_3\text{O}_9$ (1271 К) [2]. Кроме того, установлено образование метастабильного соединения Bi_2GeO_5 . Соединение $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ относится к семейству силленитов $\text{Bi}_{12}\text{MO}_{20}$ ($\text{M} = \text{Ge}, \text{Si}, \text{Ti}$) [2]. Поскольку данное соединение находит применение в фотокатализе, электрооптических приборах и устройствах обработки оптических данных, оптических детекторах, голографии, нелинейной оптике и т.д. [10], то в настоящее время продолжают исследования его физико-химических и оптических свойств [10–16]. Для эвлитина, используемого в физике высоких энергий (калориметры, электромагнитные спектрометры), медицине (позитронно-эмиссионная томография, компьютерная томография), при экологическом мониторинге и геологических изысканиях [17], имеется много работ, посвященных исследованию его физических и оптических свойств [18–22]. Существенно меньше работ по исследованию других оксидных соединений системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2$: Bi_2GeO_5 [23], $\text{Bi}_2\text{Ge}_3\text{O}_9$ [24].

Для компьютерного моделирования фазовых равновесий необходимы надежные сведения по термодинамическим свойствам, как исходных компонентов, так и образующихся соединений. Такие данные для системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2$ получены разными авторами: $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ [11, 23, 25–28], $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ [23, 29, 30], Bi_2GeO_5 [23, 31], $\text{Bi}_2\text{Ge}_3\text{O}_9$ [23], эвтектики (65 мол.% Bi_2O_3 + 35 мол.% GeO_2) [32]. Следует отметить, что полученные результаты для одного соединения разными авторами различаются между собой. Принимая это во внимание, представлялось необходимым провести

новые эксперименты по измерению теплоемкостей $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ и $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$, установлению корреляции между теплоемкостью и составом соединений, а также расчету термодинамических функций сложных оксидов.

Экспериментальная часть

Образцы для измерения теплоемкости получали из монокристаллов $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ и $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$, выращенных методом Чохральского на АО «Германий» г. Красноярск. Для этого их сначала перетирали в агатовой ступке, а затем снова прессовали в таблетки. Такая процедура подготовки образцов связана с тем, что использование в предыдущих работах [27, 29, 30] плоскопараллельных шайб толщиной 1.0 мм и диаметром 6.0 мм, по мнению [33], может приводить к ошибке измерения C_p из-за относительно большой массы образцов (особенно в области низких температур).

Измерение молярной теплоемкости $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ и $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ проводили с использованием термоанализатора STA 449 C Jupiter (NETZSCH, Германия) методом дифференциальной сканирующей калориметрии. Методика экспериментов аналогична описанной ранее [34]. Полученные результаты обрабатывали с помощью пакета NETZSCH Proteus Thermal Analysis и лицензионного программного инструмента Sisoft Sigma Plot 12. Ошибка экспериментов не превышала 2 %.

Результаты и обсуждение

Полученные нами данные по теплоемкости конгруэнтно плавящихся соединений $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ и $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ показаны на рис. 1. Здесь же для сравнения приведены результаты других авторов, а также рассчитанные значения по различным моделям. Видно, что экспериментальные данные по теплоемкости этих соединений разных авторов разнятся между собой как по абсолютным значениям C_p , так и по виду зависимостей $C_p = f(T)$. Данное явление, по-видимому, может быть связано с предысторией полученных образцов, а также методиками измерения теплоемкости. Так, например, выращенные монокристаллы $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ методом Чохральского из платиновых тиглей могут содержать включения $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$, Bi_2GeO_5 и Pt [2]. Происходит изменение фазового

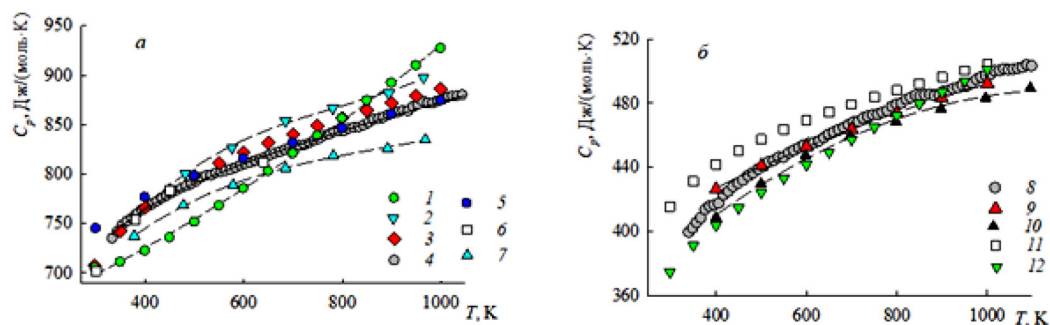


Рис. 1. Влияние температуры на теплоемкость $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ (а) и $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ (б): 1 – расчет ГВ, 2, 7 – [26], 3, 12 – расчет НК, 4, 8 – настоящая работа, 5 – [27], 6 – [25], 9 – [30], 10 – [29], 11 – [28]

Fig. 1. Effect of temperature on the heat capacity of $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ (a) and $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ (b): 1 – calculation by the method group contributions 2, 7 – [26], 3, 12 – calculation by the method of Neumann – Kopp, 4, 8 – this work, 5 – [27], 6 – [25], 9 – [30], 10 – [29], 11 – [28]

состава поверхности монокристаллов $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ при нагреве их в вакууме [2]. Можно полагать, что подобное может происходить и в инертной атмосфере при высоких температурах. Согласно [26], обжиг $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ в атмосфере аргона в течение 3.5 ч повышает его теплоемкость, в то время как нагрев в атмосфере кислорода в течение 10 ч – ее уменьшает. Последнее необходимо учитывать при измерении оксидных соединений, у которых возможно образование кислородной нестехиометрии. Хотя часто измерение C_p на дифференциальных сканирующих калориметрах проводят в атмосфере аргона [27, 30]. В настоящей работе измерения высокотемпературной теплоемкости выполняли в атмосфере воздуха.

Полученные нами данные по теплоемкости $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ в одном температурном интервале лучше всего согласуются с результатами работы [25]. Рассчитанные значения аддитивным методом Неймана-Коппа [35] наиболее близки к экспериментальным величинам. Для последнего метода в качестве исходных данных использовали значения C_p Bi_2O_3 [36] и GeO_2 [37]. Не согласуются с экспериментальными величинами рассчитанные данные методом групповых вкладов (рис. 1а). Подобные результаты получены и для $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ (на рис. 1б не показано).

Установлено, что экспериментальные результаты по теплоемкости $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ и $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ хорошо описываются классическим уравнением Майера-Келли

$$C_p = a + bT - cT^2,$$

которое для этих соединений имеет, соответственно, следующий вид (Дж/моль К):

$$C_p = (749.80 \pm 1.47) + (128.9 \pm 1.5) \cdot 10^{-3}T - (59.83 \pm 1.64) \cdot 10^5 T^2, \quad (1)$$

$$C_p = (423.30 \pm 1.64) + (79.20 \pm 1.70) \cdot 10^{-3}T - (59.15 \pm 1.68) \cdot 10^5 T^2. \quad (2)$$

Коэффициенты корреляции для уравнений (1) и (2) равны 0.9980 и 0.9991, а максимальные отклонения от сглаживающих кривых 1.83 и 1.26 %.

Наличие температурных зависимостей в виде соотношений (1) и (2) позволяет по известным термодинамическим уравнениям рассчитать термодинамические функции исследованных германатов. Эти результаты приведены в табл. 1.

Теплоемкость метастабильного соединения Bi_2GeO_5 исследована нами ранее [31]. Сравнить полученные результаты с данными других авторов не представлялось возможным вследствие их отсутствия. Из рис. 2а следует, что рассчитанные значения методом НК близки к экспериментальным. Для $\text{Bi}_2\text{Ge}_3\text{O}_9$ экспериментальных данных по теплоемкости нет. Поэтому на рис. 2а приведены только рассчитанные данные. На рис. 2б показано влияние состава системы Bi_2O_3 - GeO_2 на удельную теплоемкость. Данная зависимость может быть представлена линейным уравнением

$$c_{p,298}^o = (0.241 \pm 0.003) + (0.238 \pm 0.006) x, \quad (3)$$

где x – массовая доля (коэффициент корреляции равен 0.9992), которая позволяет оценить недостающие данные для всего концентрационного интервала.

Таблица 1. Термодинамические свойства $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ и $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ Table 1. Thermodynamic properties of $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ and $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$

T, K	C_p , Дж/(моль К)	$H^{\circ}(T) - H^{\circ}(350 \text{ K})$, КДж/моль	$S^{\circ}(T) - S^{\circ}(350)$, Дж/(моль К)	$-\Delta G/T$, Дж/(моль К)
$\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$				
350	746.1	–	–	–
400	764.0	37.77	100.8	6.42
450	778.3	76.34	191.7	22.04
500	790.3	115.6	274.3	43.20
550	800.9	155.3	350.1	67.70
600	810.5	195.6	420.3	94.20
650	819.4	236.4	485.5	121.8
700	827.8	277.6	546.5	150.0
750	835.8	319.2	603.9	178.4
800	843.6	361.1	658.1	206.7
850	851.1	403.5	709.5	234.7
900	858.4	446.3	758.3	262.5
950	865.6	489.4	804.9	289.8
1000	872.7	532.8	849.5	316.7
$\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$				
350	402.7	–	–	–
400	418.0	20.53	54.82	3.48
450	429.7	41.74	104.7	12.00
500	439.2	63.47	150.5	23.60
550	447.3	85.63	192.8	37.08
600	454.3	108.2	232.0	51.71
650	460.7	11.1	268.6	67.00
700	466.6	154.2	303.0	82.65
750	472.1	177.7	335.4	98.42
800	477.4	201.4	366.0	114.2
850	482.4	225.4	395.1	129.9
900	487.2	249.7	422.8	145.4
950	491.9	274.1	449.3	160.7
1000	496.5	298.9	474.6	175.8

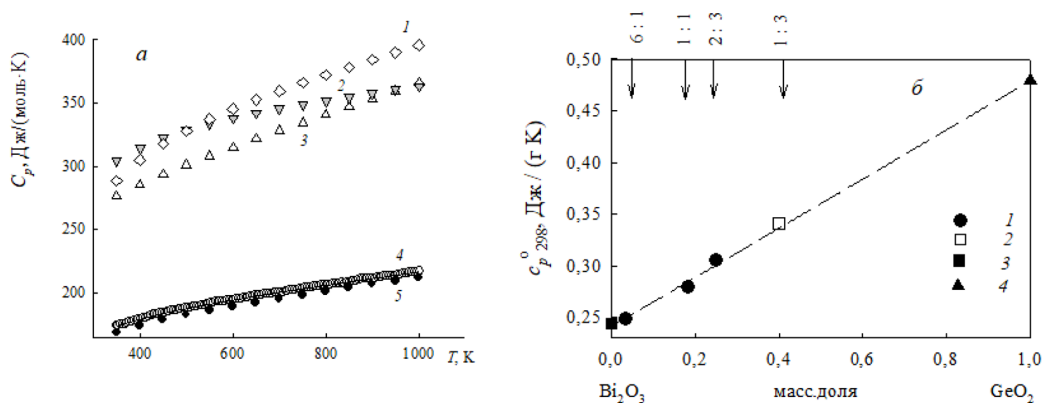


Рис. 2. а – влияние температуры на теплоемкость $\text{Bi}_2\text{Ge}_3\text{O}_9$ (1–3) и Bi_2GeO_5 (4, 5): 1 – [38], 2 – [28], 3, 5 – расчет НК, 4 – эксперимент [43]. б – влияние состава на удельную теплоемкость оксидов системы $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{GeO}_2$: 1 – эксперимент; 2 – оценочное значение; 3, 4 – [35]

Fig. 2. а – effect of temperature on the heat capacity of $\text{Bi}_2\text{Ge}_3\text{O}_9$ (1–3) and Bi_2GeO_5 (4, 5): 1 – [38], 2 – [28], 3, 5 – calculation by the method of Neumann – Kopp, 4 – experiment [43]. б – effect of the composition on the specific heat capacity of oxides of the $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{GeO}_2$ system: 1 – experiment; 2 – estimated value; 3, 4 – [35]

Список литературы / References

- [1] Денисов В.М., Белоусова Н.В., Моисеев Г.К. [и др.] *Висмутсодержащие материалы: строение и физико-химические свойства*. Екатеринбург: УрО РАН, 2000. 526. [Denisov V.M., Belousova N.V., Moiseev G.K. [et al.] *Bismuth-containing materials: structure and physicochemical properties*. Ekaterinburg: UrO RAN, 2000. 526. (In Russ.)].
- [2] Каргин Ю.Ф., Бурков В.И., Марьин А.А. [и др.] *Кристаллы $Bi_{12}M_xO_{20\pm\delta}$ со структурой силленита. Синтез, строение, свойства*. М.: ИОНХ, 2004. 316. [Kargin Yu.F., Burkov V.I., Maryin A.A. [et al.] *$Bi_{12}M_xO_{20\pm\delta}$ crystals with sillenite structure. Synthesis, structure, properties*. Moscow, IONKH, 2004. 316. (In Russ.)].
- [3] Krasnikov A., Mihokova E., Nikl M. [et al.] Luminescence spectroscopy and origin of luminescence centers in Bi-doped materials. *Crystals*. 2020. 10. 1–53.
- [4] Serkina K.S. Savenko L.M., Stepanova I.V. Synthesis and spectral properties of glasses in bismuth oxide – germanium oxide – cerium oxide system. *Glass Ceram.* 2021. 78. 145–147.
- [5] Савенко Л.М., Зимина Ю.И., Степанова И.В. Влияние оксидов редкоземельных элементов на физические свойства висмут-германатных стекол. *Успехи в химии и химической технологии*. 2021. 35(6). 89–91. [Savenko L.M., Zimina Yu.I., Stepanova I.V. Influence of oxides of rare earth elements on the physical properties of bismuth-germanate glasses. *Advances in chemistry and chemical technology*. 2021. 35(6). 89–91. (In Russ.)].
- [6] Golubkov V.V., Onushchenko P.A., Stolyarova V.L. On the glass structure of the Bi_2O_3 – SiO_2 – GeO_2 system *Glass Phys. Chem.* 2020. 46(3). 234–241.
- [7] Gökçe M. Development of Eu^{3+} doped bismuth germinate glasses for red laser applications. *J. Non-Cryst. Solids*. 2019. 505. 272–278.
- [8] Kassab L.R.P., Kumada D.K., da Silva D.M. [et al.] Enhanced infrared-to-visible frequency upconversion in Yb^{3+}/Er^{3+} , codoped Bi_2O_3 – GeO_2 , glasses with embedded silver nanoparticles. *J. Non-Cryst. Solids*. 2018. 498. 395–400.
- [9] Yu P., Su L., Guo W. [et al.] Photoluminescence and energy transfer progress in Er-doped Bi_2O_3 – GeO_2 glasses. *J. Lumin.* 2017. 187. 121–125.
- [10] Surucu G., Isik M., Gencer A. [et al.] Experimental and theoretical investigation of the mechanical characteristics of sillenite compound $Bi_{12}GeO_{20}$. *J. Alloys Compd.* 2021. 882. 160686(1–7).
- [11] Isik M., Surucu G., Gencer A. [et al.] First principles study of $Bi_{12}GeO_{20}$: Electronic, optical and thermodynamic characterizations. *Mater Today Commun.* 2021. 27. 102299(1–6).
- [12] Delice S., Isik M., Sarigul N. [et al.] Defect characterization in $Bi_{12}GeO_{20}$ single crystals by thermoluminescence. *J. Lumin.* 2021. 233. 117905(1–6).
- [13] Mosquera E., Katiyar R.S., Marin C. Vibrational study of the liquid structure of molten bismuth germinate ($Bi_{12}GeO_{20}$). *Vibration. Spectros.* 2019. 100. 191–194.
- [14] Isik M., Delice S., Gasanly N.M. [et al.] Investigation of optical properties of $Bi_{12}GeO_{20}$ sillenite crystals by spectroscopic ellipsometry and Raman spectroscopy. *Ceram. Int.* 2020. 47. 12905–12910.
- [15] Olivera T.M., Santos C., Lima A.F. [et al.] Antisite defect as rule for photorefractive, photochromic and photocatalytic properties of $Bi_{12}MO_{20}$ (M = Ge, Si, Ti) sillenite crystals. *J. Alloys Compd.* 2017. 720. 187–195.

[16] Ruan X., Hu H., Che H. [et al.] Facile fabrication of $\text{Ag}_2\text{O}/\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ heterostructure with enhanced visible-light photocatalytic activity for the degradation of various antibiotics. *J. Alloys Compd.* 2019. 773. 1089–1098.

[17] Kuzimicheva G.M., Kaurova I. A., Ivleva L. I. [et al.] Structure and composition peculiarities and spectral-luminescent properties of colorless and pink $\text{Bi}_{12}\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ scintillation crystals. *Arab. J. Chem.* 2018. 11. 1270–1280.

[18] Nuritdinov I., Saidakhmetov K. Kh. Effect of high gamma doses on scintillation and optical properties of $\text{Bi}_{12}\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ crystals. *Inorg. mater.* 2021. 57(10). 1043–1046.

[19] Yu P., Su L., Zhao H. [et al.] Optical and structural characterization of colored $\text{Bi}_{12}\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ crystals. *J. Lumin.* 2014. 154. 520–524.

[20] Veselova V.O., Gajtko O.M., Volodin V.D. [et al.] Effect of different organic on the shape, size and scintillation properties of $\text{Bi}_{12}\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ powders synthesized by the microwave-hydrothermal method. *Adv. Powder Technol.* 2021. 32. 175–185.

[21] Yuan L., Ni H., Chen J. [et al.] Effects of annealing on the optical and scintillation properties of reddish $\text{Bi}_{12}\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ single crystals. *Ceram. Int.* 2021. 47. 11856–11861.

[22] Huang B., Zhang B., Qian X. [et al.] Effects of Er^{3+} concentration on upconversion luminescence and temperature sensing properties in $\text{Bi}_{12}\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ crystal. *J. Alloys Compd.* 2021. 853. 156970(1–7).

[23] Liu Y., Zhang X., Bi H. [et al.] First-principles prediction of structure, mechanical and thermodynamic properties of $\text{Bi}_x\text{Ge}_y\text{O}_z$ ternary bismuth crystals. *Vacuum.* 2022. 195. 110696(1–11).

[24] Ma X.-H., Kweon S.-H., Nahm S. [et al.] Synthesis and microwave dielectric properties of $\text{Bi}_2\text{Ge}_3\text{O}_9$ ceramics for application as advanced ceramic substrate. *J. Europ. Ceram. Soc.* 2017. 37. 605–610.

[25] Grabmaier B.C., Oberschmid R. Properties of pure und doped $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ and $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ crystals. *Phys. Stat. Sol. (a)*. 1986. 96. 199–210.

[26] Suleimenova G.S., Skorikov V.M. Thermochemical study of gamma bismuth oxide based single crystals. *Thermochim. Acta.* 1992. 196. 203–211.

[27] Denisov V.M., Irtyugo L. A., Denisova L. T. [et al.] Thermophysical properties of $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ single crystals. *High Temperature.* 2010. 48(5). 753–755.

[28] Моисеев Г.К., Ватолин Н.А. *Некоторые закономерности изменения и методы расчета термодимических свойств некоторых неорганических соединений.* Екатеринбург: УрО РАН, 2001. 135 [Moiseev G.K., Vatolin N.A. Some patterns of change and methods for calculating the thermochemical properties of some inorganic compounds. Ekaterinburg: UrO RAN, 2001. 135 (in Russ)].

[29] Suleimenova G.S., Skorikov V.M. Thermochemical studies on $\text{Bi}_{12}\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ and $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ single crystals. *J. Thermal. Anal.* 1992. 38. 1251–1256.

[30] Denisov V.M., Denisova L. T., Irtyugo L. A., Biront V.S. Thermal physical properties of $\text{Bi}_{12}\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ single crystals. *Phys. Sol. Stat.* 2010. 52(7). 1362–1365.

[31] Denisova L.T., Belousova N. V., Galiakhmetova N. A. [et al.] High-temperature specific heat capacity of Bi_2GeO_5 and SmBiGeO_5 compounds. *Phys. Sol. Stat.* 2017. 59(8). 1683–1687.

[32] Denisov V.M., Irtyugo L. A., Denisova L. T. High-temperature heat capacity of oxides of $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ and $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2$ systems. *Phys. Sol. Stat.* 2011. 53(10). 2180–2182.

- [33] Onderka B. The heat capacity of bismuth silicates. *Thermochim. Acta*. 2015. 601. 68–74.
- [34] Denisova L.T., Irtyugo L.A., Kargin Yu.F. [et al.] High-temperature heat capacity and thermodynamic properties of $Tb_2Sn_2O_7$. *Inor. Mater.* 2017. 53(1). 93–95.
- [35] Leitner J., Chuchvalec P., Sedmidubský D. [et al.]. Estimation of heat capacities of solid mixed oxides. *Thermochim. Acta*. 2003. 395. 27–46.
- [36] Irtyugo L.A., Belousova N.V., Denisov V.M. [et al.] High-Temperature Heat Capacity of Bismuth Oxide and Bismuth-Zinc Double Oxide with the Sillenite Structure. *Journal of Siberian Federal University. Chemistry*. 2012. 52(2). 125–130.
- [37] Osina E.L. Thermodynamic functions of germanium oxide molecules in the gaseous phase: $GeO_2(g)$, $Ge_2O_2(g)$, and $Ge_3O_3(g)$. *High Temperature*. 2017. 55(2). 216–220.
- [38] Кубашевский О., Олкокк С.Б. *Металлургическая термохимия*. М.: Metallurgia, 1092. 392 [Kubaschewski O., Alcock C.B. Metallurgical thermochemistry. Pergamon Press Ltd. 1982. 392 (in Russ)].