

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ДИТЕЛЛУРИДА РУТЕНИЯ

Колесникова В.И., Полотнянко Н.А.

Государственный Университет Дубна

Дубна, Россия

THERMODYNAMIC PROPERTIES OF CRYSTALLINE RUTHENIUM DITELLURIDE

Kolesnikova V.I., Polotnyanko N.A

State University Dubna

Dubna, Russia

Введение

Рутений – переходный элемент восьмой группы пятого периода периодической системы химических элементов Д.И. Менделеева, относящийся к платиновым металлам. В 1844 г. профессор химии Казанского университета Карл Карлович Клаус получил из сырой платины 6 г неизвестного серебристо-белого металла, определил его атомную массу, основные физико-химические константы и отдельные свойства некоторых его соединений. Рутений стал 57-м элементом, известным химикам, и назван в честь России (Ruthenia - по-латыни Россия). Рутений относится к редким элементам. Радиоактивные изотопы рутения в природе не существуют, но они образуются в результате деления ядер урана и плутония в реакторах атомных электростанций, подводных лодок, кораблей, при взрывах атомных бомб.

К настоящему времени надежные данные о термодинамических свойствах и фазовых отношениях в бинарных системах рутения с халькогенами, включая дителлурид, в литературе отсутствуют. Однако эта информация необходима для физико-химического анализа условий рудообразования, форм переноса и процессов отложения благородных металлов, к которым относится и рутений, в минералообразующем процессе, а также разработки методов извлечения металлов из природных руд.

Данная работа является частью исследования халькогенидов платиноидов, которое ведется на кафедре химии, новых технологий и материалов Государственного университета «Дубна» группой сотрудников и студентов под научным руководством проф., д.х.н. Д.А. Чарева при участии коллег из Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова. Ранее этой научной группой были получены новые надежные термодинамические данные для дисульфида и диселенида рутения.

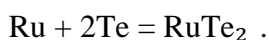
Целью нашего исследования является изучение термодинамических свойств дителлурида рутения на основании новых измерений изобарной теплоемкости в низкотемпературной области.

Физико-химические свойства и получение

Дителлурид рутения — бинарное неорганическое соединение рутения и теллура с формулой RuTe_2 , серо-синие кристаллы, полупроводник n-типа. Это соединение относится к кубическим структурам (типа пирита), где каждый атом рутения окружен шестью атомами теллура, а они располагаются в углах искаженного октаэдра. Плавится при температуре от 400 до 600°C.

Взаимодействие рутения с халькогенами (к ним относится и теллур) характеризуется значительной растворимостью исходных компонентов друг в друге и образованием от одного до трех химических соединений.

Методика получения дителлурида рутения аналогична методике получения дифосфидов и диселенидов этого металла. Она заключается в длительном нагревании соответствующих количеств исходных компонентов в вакууме при высокой температуре:



В настоящей работе был исследован образец, синтезированный методом «сухого синтеза» в лаборатории физического факультета МГУ Ириной Пузановой под руководством Д.А. Чареева. Синтез проводился в кварцевых ампулах, которые вакуумировались и запаивались в пламени кислородной горелки. Подготовленные ампулы помещались в горизонтальные трубчатые печи, обладающие градиентным температурным полем, направленным вдоль оси трубы. Температура горячего и холодного концов ампул контролировалась термопарами. Отжиг производился при температуре 450°C, после чего образец извлекался, шихта перетиралась в агатовой ступке и ампулы снова запаивали под вакуумом. Запаиваемые ампулы выдерживали в печи при температуре 550°C в течение 25 дней, после чего снова извлекали, перетирали, запаивали в кварц и выдерживали при температуре 750°C в течение 3-х недель. Теллур брали в избытке 10%.

Термодинамические свойства

К настоящему времени литературные данные (табл. 1) по термодинамическим свойствам дителлурида рутения ограничены только одной экспериментальной работой [1], в которой авторы с помощью адиабатического калориметра измерили энтальпии нагревания RuTe_2 в интервале температур от 373 до 1473 К относительно 298 К. Давление в соответствии с реакцией: $\text{RuTe}_2 (\text{s}) = \text{Ru} (\text{s}) + \text{Te}_2 (\text{g})$ измеряли с помощью спирального датчика из кремнезема

в интервале температур от 1276 до 1422 К (40 эксп. точек), экстраполированные данные к 298.15 К приведены в таблице 1.

Таблица 1. Термодинамические функции дителлурида рутения RuTe₂ при T = 298.15 К

Источник	C_p^0 , Дж/(моль·К)	S^0 , Дж/(моль·К)	$\Delta_f H^0$, кДж/моль	$\Delta_f G^0$, кДж/моль
Svendsen, 1977	-	89.5±2.5	-140.2±2.9	-

В справочных изданиях значения термодинамических функций для RuTe₂ не приведены. Используя величину абсолютной энтропии при 298.15 К (таблица 1), а также справочные данные $S^0(Ru, к, 298.15) = 28.53 \pm 0.21$ Дж/(моль·К) и $S^0(Te, к, 298.15) = 45.90 \pm 0.21$ Дж/(моль К), позволяют рассчитать значения энтропии образования дихалькогенидов по формуле:

$$\Delta_f S^0(298.15) = S^0(RuTe_2) - S^0(Ru) - 2S^0(Te) \quad ,$$

получаем:

$$\Delta_f S^0(298,15) = 89.5 - 28.53 - 45.90 \cdot 2 = -30.8 \pm 2.5 \text{ Дж/(моль·К)}.$$

Стандартное отклонение энтропии образования рассчитывалось по правилу сложения погрешностей: в тех случаях, когда погрешности вызываются несколькими независимыми друг от друга случайными причинами, то складываются не сами погрешности, а их квадраты, и стандартное отклонение является корнем из этой суммы:

$$\sigma = \sqrt{\sigma^2(RuTe_2) + \sigma^2(Ru) + 2\sigma^2(Te)}$$

Используя энтальпию образования [1] и полученную в настоящей работе величину энтропии образования -30.8 Дж/(моль·К), рассчитываем значение энергии Гиббса образования для дителлура рутения при 298.15 К по формуле:

$$\Delta G_f^0 = -140.2 + 298.15 \cdot 30.8/1000 = -131 \pm 3 \text{ кДж/моль}.$$

Заключение

Были изучены литературные данные о получении, физико-химических и термодинамических свойствах дителлурида рутения. Необходимо отметить, что информации по термодинамическим свойствам RuTe₂ очень мало, поэтому работа по получению новых термодинамических функций для этого соединения, являющегося аналогом минерала, представляется очень актуальной. Используя литературные данные была рассчитана стандартная энергия Гиббса образования для RuTe₂ при температуре 298.15 К. Начато изучение сущности метода адиабатической калориметрии.

В будущем планируется обработка экспериментальных данных по температурной зависимости изобарной теплоемкости кристаллического дителлурида рутения, полученной методом адиабатической калориметрии в низкотемпературной области. Отметим, что значения стандартных термодинамических функций из экспериментальных данных для данного соединения будут получены впервые.

Список литературы

1. Svendsen S.R. Decomposition pressures and thermodynamic properties of RuTe₂ The Journal of Chemical Thermodynamics Vol. 9, Issue 8. 1977. P. 789-800