

# 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. Чареева 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.

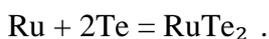
Целью нашего исследования является изучение термодинамических свойств дителлурида рутения на основании новых измерений изобарной теплоемкости в низкотемпературной области.

### **Физико-химические свойства и получение**

Дителлурид рутения — бинарное неорганическое соединение рутения и теллура с формулой  $\text{RuTe}_2$ , 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  $\text{RuTe}_2$  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 RuTe<sub>2</sub> 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 RuTe<sub>2</sub> 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 RuTe<sub>2</sub> 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 RuTe<sub>2</sub> 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  $\text{RuTe}_2$  The Journal of Chemical Thermodynamics Vol. 9, Issue 8. 1977. P. 789-800