

СИНТЕЗ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ ДИХАЛЬКОГЕНИДОВ РУТЕНИЯ В ШИРОКОМ ИНТЕРВАЛЕ ТЕМПЕРАТУР

© 2023 г. А. В. Тюрин^{1, *}, Д. А. Чареев^{2, 3}, Н. А. Полотнянко²,
А. В. Хорошилов¹, И. Г. Пузанова^{3, 4}, Н. А. Згурский²

¹Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова
Российской академии наук, Ленинский пр., 31, Москва, 119991 Россия

²Государственный университет “Дубна”, ул. Университетская, 19, Дубна, Московская обл., 141982 Россия

³Институт экспериментальной минералогии им. Д.С. Коржинского Российской академии наук,
ул. Академика Осипьяна, 4, Московская обл., Черноголовка, 142432 Россия

⁴Национальный исследовательский технологический университет “МИСиС”,
Ленинский пр., 4, Москва, 119049 Россия

*e-mail: tyurin@igic.ras.ru

Поступила в редакцию 05.07.2023 г.

После доработки 15.08.2023 г.

Принята к публикации 16.08.2023 г.

Работа посвящена изучению термодинамических свойств поликристаллических порошков дихалькогенидов рутения на основании собственных калориметрических измерений изобарной теплоемкости в широком интервале температур. По результатам исследований методами адиабатической и дифференциальной сканирующей калориметрии для дисульфида и диселенида рутения получены величины стандартных термодинамических функций: теплоемкости, энтропии, изменения энтальпии и приведенной энергии Гиббса в диапазоне 10–965 К. При 298.15 К для RuS₂ рассчитаны $C_p^\circ = 60.82 \pm 0.12$ Дж/(К моль), $S^\circ = 56.05 \pm 0.11$ Дж/(К моль), $H^\circ(298.15 \text{ К}) - H^\circ(0) = 9.75 \pm 0.02$ кДж/моль, $\Phi^\circ = 23.34 \pm 0.05$ Дж/(К моль); для RuSe₂ – $C_p^\circ = 69.96 \pm 0.14$ Дж/(моль К), $S^\circ = 80.62 \pm 0.16$ Дж/(К моль), $H^\circ(298.15 \text{ К}) - H^\circ(0) = 13.05 \pm 0.03$ кДж/моль, $\Phi^\circ = 36.85 \pm 0.08$ Дж/(К моль). На основании полученных данных выше 298 К определены эмпирические коэффициенты уравнений Майера–Келли и Ходаковского. Использование собственных значений абсолютной энтропии дихалькогенидов рутения, а также литературных данных позволило оценить энергию Гиббса образования для RuS₂(кр.) и RuSe₂(кр.) при 298.15 К.

Ключевые слова: теплоемкость, дисульфид рутения, диселенид рутения, лаурит, адиабатическая калориметрия, дифференциальная сканирующая калориметрия, энтропия, термодинамические функции

DOI: 10.31857/S0002337X23110155, **EDN:** LNJMXU

ВВЕДЕНИЕ

Настоящая работа является продолжением исследований термодинамических характеристик халькогенидов платиноидов [1, 2], к которым относится и рутений. Согласованные данные о термодинамических свойствах и фазовых отношениях в системах Ru–X, где X – халькоген (S, Se, Te), практически отсутствуют в литературе. В большинстве случаев доступна информация только о составе, кристаллической структуре и, иногда, о температурном интервале существования халькогенидных фаз [3–6]. Термодинамические свойства диселенида рутения изучались авторами [7], однако в этой работе не проведена достаточная идентификация образца.

В природе дисульфид рутения имеет минеральный аналог – лаурит [8]. Термодинамические

свойства лаурита и других рутениевых фаз необходимы для физико-химического анализа условий рудообразования, форм переноса и процессов отложения благородных металлов, в т.ч. рутения, в минералообразующем процессе, а также разработки методов извлечения металлов из природных руд.

В работе [9] предпринята попытка синтеза высококристаллического RuS₂, активного как катализатор в метанольном топливном элементе. Для корректного моделирования процессов синтеза также необходима информация о термодинамических свойствах.

Цель данной работы – синтез и определение термодинамических свойств RuX₂ (X = S, Se).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез и анализ дихалькогенидов рутения. Исследуемые образцы получали методом “сухого синтеза”. Порошкообразный рутений и халькоген (сера, селен), взятые в стехиометрических соотношениях с небольшим избытком халькогена, помещали в ампулы из кварцевого стекла. Затем ампулы вакуумировали и запаивали в пламени кислородной горелки. Первоначальный отжиг проводили при температуре 450°C в течение месяца, после чего образцы извлекали, шихту перетирала в агатовой ступке, ампулы снова запаивали под вакуумом и выдерживали в печи при температуре 550°C в течение 25 дней, после чего снова извлекали, перетирала, запаивали в кварц и выдерживали при температуре 750°C еще три недели. Избыток халькогена всегда конденсировался на одном из краев ампул и легко отделялся.

Перед calorиметрическими измерениями готовые образцы дихалькогенидов рутения исследовали методами рентгеновской порошковой дифрактометрии и локального рентгеноспектрального микроанализа.

Рентгенофазовый анализ проводили на дифрактометре Bruker D8 ADVANCE ($\text{CuK}\alpha$ -излучение, графитовый монохроматор). Фазовую чистоту образцов определяли сравнением с базой данных [10]. Полученная рентгенограмма дисульфида рутения содержит маленький пик (рис. 1), который идентифицировали как незначительное количество непрореагировавшего рутения. Отметим, что с такой же проблемой столкнулись авторы [7]. Рентгенограмма диселенида рутения (рис. 2) полностью совпадает с эталонной, дополнительных пиков не обнаружено.

По результатам рентгеноспектрального микроанализа с помощью сканирующего электронного микроскопа Tescan Vega II ХМУ получено, что основное вещество в первом синтезированном образце — дисульфид рутения, однако также было найдено несколько точек, соответствующих рутению (см. рис. 3а), при этом объем непрореагировавшего рутения составил менее 1%. Так как синтез продолжался несколько месяцев с двумя промежуточными перетираниями, вероятно, попытка улучшить состав образца RuS_2 дальнейшим отжигом не имела смысла. Рентгеноспектральный микроанализ диселенида рутения показал (рис. 3б), что образец обладает стехиометрией и не содержит примесных фаз. В табл. 1 приведен итоговый стехиометрический состав синтезированных соединений.

Низкотемпературные измерения изобарной теплоемкости. Для измерений теплоемкости в области низких температур применяли полностью автоматизированную теплофизическую установку БКТ-3 (АОЗТ “Термис”, п. Менделеево Московской обл.), работающую как адиабатический вакуумный калориметр с дискретным нагревом [11]. Масса измеренного образца RuS_2 составила 1.4041 г, молекулярная масса (165.20 г/моль) рассчитана с использованием атомных масс, приведенных в [12]. Для RuSe_2 соответственно навеска и молярная масса составили 1.8037 г и 259.012 г/моль.

Измерения теплоемкости проводились в диапазоне температур 4.94–317.62 К для RuS_2 (118 эксп. точек) и 4.74–318.91 К для RuSe_2 (128 эксп. точек). Экспериментальные величины теплоемкости представлены в табл. 2, 3. Программа измеряла отношение dQ/dT и переводила в теплоемкость C_p . Погрешность адиабатического калориметра, опре-

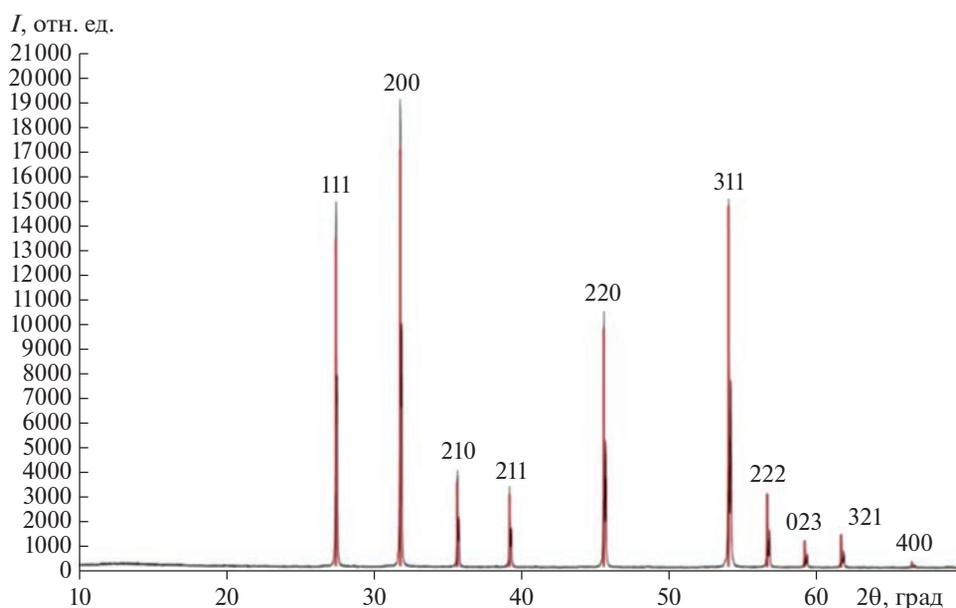


Рис. 1. Дифрактограмма образца RuS_2 .

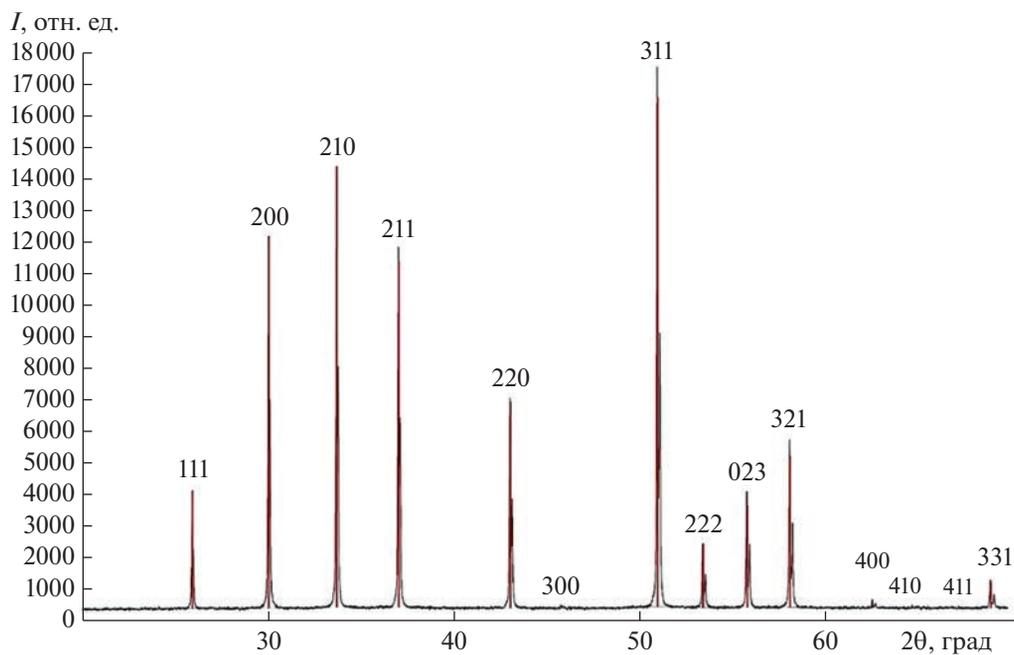
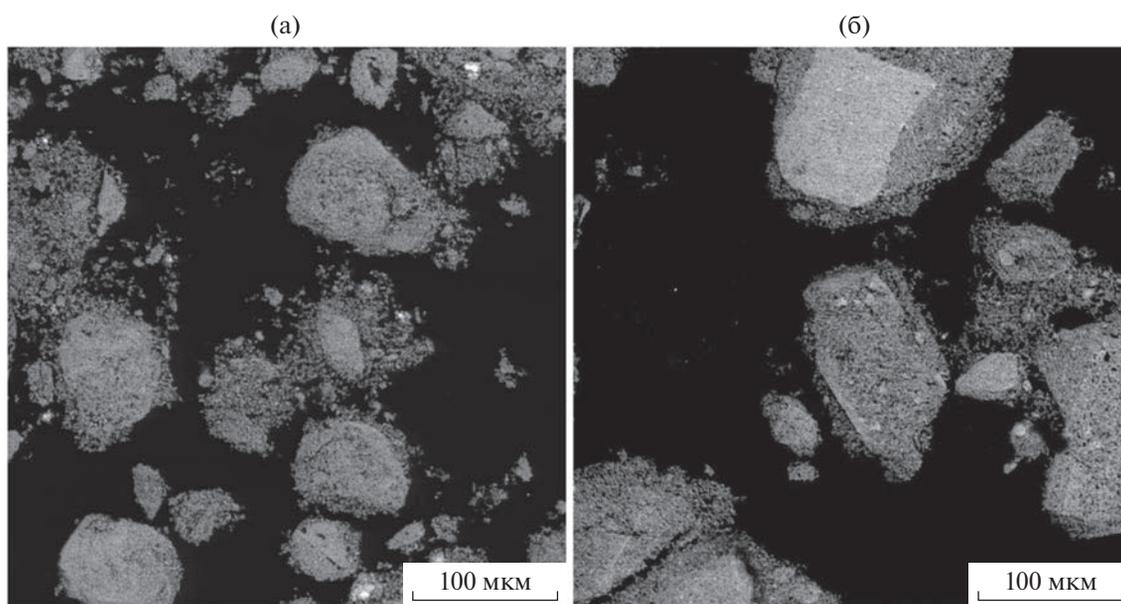
Рис. 2. Дифрактограмма образца RuSe_2 .Рис. 3. Электронные фотографии участков образцов RuS_2 (а), RuSe_2 (б) в режиме отраженных электронов.

Таблица 1. Первичная характеристика синтезированных образцов

Теоретический состав	Изначальная масса, г	Итоговая масса, г	Итоговый состав, мас. %	Итоговый стехиометрический состав
RuS_2	1.2265 – Ru 0.8569 – S, изб. 10%	1.2265 – Ru 0.7635 – S	61.63 – Ru 38.37 – S	$\text{RuS}_{1.96}$
RuSe_2	0.7955 – Ru 1.3720 – Se, изб. 10%	0.7955 – Ru 1.2378 – Se	39.12 – Ru 60.88 – Se	$\text{RuSe}_{1.99}$

Таблица 2. Экспериментальные значения изобарной теплоемкости RuS₂

T, К	C _p , Дж/(К моль)	T, К	C _p , Дж/(К моль)	T, К	C _p , Дж/(К моль)	T, К	C _p , Дж/(К моль)
АК (азот)		252.86	56.37	38.62	3.015	515.4	70.38
79.83	13.97	257.03	56.86	40.40	3.393	525.4	70.66
83.01	15.00	261.08	57.32	42.04	3.817	535.4	70.96
85.52	15.82	265.10	57.77	44.00	4.274	545.4	71.08
88.05	16.65	269.08	58.19	45.84	4.728	555.4	71.19
90.60	17.49	273.00	58.60	47.74	5.191	565.4	71.33
93.26	18.38	276.82	58.98	49.99	5.799	575.4	71.44
95.97	19.29	280.66	59.35	51.92	6.268	585.4	71.55
98.67	20.20	284.43	59.71	54.01	6.791	595.4	71.65
102.08	21.35	288.14	60.05	56.10	7.352	605.4	71.85
105.93	22.65	291.76	60.37	58.38	7.959	615.4	72.14
109.74	23.94	295.21	60.66	60.28	8.447	625.4	72.21
113.55	25.22	298.59	60.95	62.19	8.937	635.4	72.36
117.34	26.48	301.89	61.22	64.04	9.444	645.4	72.45
121.12	27.73	305.26	61.48	66.36	10.09	655.4	72.88
124.88	28.95	311.01	61.93	68.64	10.71	665.4	72.96
128.64	30.16	317.62	62.41	70.53	11.26	675.4	73.08
132.68	31.43	АК (гелий)		72.68	11.89	685.4	73.43
136.42	32.59	4.94	0.000188	74.72	12.47	695.4	73.56
140.16	33.72	5.56	0.000656	77.01	13.13	705.4	74.16
143.89	34.83	6.12	0.00161	79.28	13.81	715.4	74.38
147.62	35.91	6.70	0.00332	81.56	14.55	725.4	74.41
151.35	36.97	7.46	0.00734	83.74	15.26	735.4	74.70
155.07	37.99	8.68	0.0192	85.74	15.86	745.4	74.80
158.80	38.99	9.74	0.0349	87.64	16.45	755.4	75.04
162.52	39.97	10.50	0.04881	89.90	17.21	765.4	75.14
166.25	40.91	11.26	0.06492	ДСК		775.4	75.30
169.97	41.83	12.02	0.08293	315.4	62.25	785.4	75.35
173.69	42.73	12.82	0.1029	325.4	62.95	795.4	75.46
177.41	43.59	13.80	0.1259	335.4	63.51	805.4	75.51
181.13	44.43	14.68	0.1549	345.4	64.05	815.4	75.52
184.85	45.25	15.44	0.1777	355.4	64.64	825.4	75.56
188.57	46.04	16.58	0.2122	365.4	65.16	835.4	75.79
192.53	46.85	17.73	0.2504	375.4	65.66	845.4	75.89
196.25	47.59	18.92	0.2986	385.4	66.13	855.4	76.12
199.97	48.31	20.38	0.3660	395.4	66.60	865.4	76.16
204.11	49.08	21.52	0.4259	405.4	66.99	875.4	76.34
208.70	49.91	22.66	0.5024	415.4	67.42	885.4	76.45
213.25	50.69	23.80	0.5899	425.4	67.66	895.4	76.63
217.82	51.45	25.32	0.7243	435.4	68.03	905.4	76.68
222.31	52.11	26.83	0.8929	445.4	68.37	915.4	76.87
226.76	52.71	28.36	1.089	455.4	68.62	925.4	76.99
231.14	53.33	29.89	1.305	465.4	69.09	935.4	77.11
235.58	54.00	31.40	1.545	475.4	69.34	945.4	77.25
240.03	54.63	32.92	1.828	485.4	69.55	955.4	77.28
244.35	55.21	34.82	2.186	495.4	69.86	965.4	77.41
248.64	55.85	36.73	2.569	505.40	70.06		

Таблица 3. Экспериментальные значения изобарной теплоемкости RuSe₂

<i>T</i> , К	<i>C_p</i> , Дж/(К моль)	<i>T</i> , К	<i>C_p</i> , Дж/(К моль)	<i>T</i> , К	<i>C_p</i> , Дж/(К моль)	<i>T</i> , К	<i>C_p</i> , Дж/(К моль)
Серия 1 – гелий		114.04	42.59	ДСК		645.3	77.39
4.74	0.0124	117.57	43.84	315.3	71.12	650.3	77.55
5.65	0.0216	121.11	45.03	320.3	71.32	655.3	77.47
7.20	0.0425	124.80	46.21	325.3	71.37	660.3	77.55
8.75	0.0669	128.34	47.30	330.3	71.52	665.3	77.60
10.52	0.1039	131.89	48.34	335.3	71.68	670.3	77.66
11.85	0.1387	135.44	49.33	340.3	71.87	675.3	77.73
13.09	0.1801	139.03	50.30	345.3	72.06	680.3	77.78
14.60	0.2399	142.63	51.22	350.3	72.13	685.3	77.84
16.19	0.3302	146.24	52.11	355.3	72.34	690.3	77.88
17.66	0.4214	149.83	52.96	360.3	72.56	695.3	78.12
19.29	0.5565	Серия 4 – азот		365.3	72.68	700.3	78.14
21.15	0.7314	246.43	66.58	370.3	72.86	705.3	78.16
23.32	0.9999	250.86	66.93	375.3	73.00	710.3	78.18
25.42	1.323	255.21	67.27	380.3	73.04	715.3	78.20
28.20	1.807	259.55	67.59	385.3	73.27	720.3	78.22
30.92	2.409	263.86	67.90	390.3	73.31	725.3	78.24
34.17	3.339	268.13	68.19	395.3	73.45	730.3	78.26
37.72	4.687	272.36	68.47	400.3	73.55	735.3	78.28
39.76	5.421	276.55	68.73	405.3	73.70	740.3	78.30
41.70	6.274	280.71	68.99	410.3	73.72	745.3	78.32
43.47	7.044	284.80	69.23	415.3	73.86	750.3	78.34
45.18	7.901	288.89	69.46	420.3	74.07	755.3	78.36
46.89	8.699	292.93	69.68	425.3	74.07	760.3	78.38
48.60	9.623	296.92	69.90	430.3	74.11	765.3	78.40
50.58	10.62	300.87	70.10	435.3	74.29	770.3	78.42
53.08	12.03	305.27	70.32	440.3	74.34	775.3	78.44
55.25	13.31	311.60	70.62	445.3	74.43	780.3	78.46
57.11	14.29	318.91	70.94	450.3	74.51	785.3	78.48
Серия 2 – гелий		Серия 5 – азот		455.3	74.60	790.3	78.50
58.61	15.03	109.27	40.83	460.3	74.62	795.3	78.52
60.50	16.14	113.87	42.53	465.3	74.73	800.3	78.54
62.38	17.25	117.66	43.87	470.3	74.76	805.3	78.56
64.25	18.35	121.35	45.10	475.3	74.89	810.3	78.58
66.12	19.45	125.06	46.29	480.3	75.01	815.3	78.59
67.94	20.53	128.74	47.42	485.3	75.10	820.3	78.61
69.77	21.60	132.42	48.49	490.3	75.20	825.3	78.63
71.79	22.77	136.10	49.52	495.3	75.31	830.3	78.65
74.05	24.06	139.77	50.49	500.3	75.32	835.3	78.67
76.33	25.35	143.44	51.43	505.3	75.38	840.3	78.69
78.66	26.64	147.11	52.32	510.3	75.41	845.3	78.71
80.97	27.89	150.78	53.18	515.3	75.47	850.3	78.73
83.49	29.22	154.46	54.00	520.3	75.52	855.3	78.75
85.83	30.42	158.14	54.78	525.3	75.60	860.3	78.77
88.18	31.60	161.83	55.54	530.3	75.70	865.3	78.78

Таблица 3. Окончание

<i>T</i> , К	<i>C_p</i> , Дж/(К моль)	<i>T</i> , К	<i>C_p</i> , Дж/(К моль)	<i>T</i> , К	<i>C_p</i> , Дж/(К моль)	<i>T</i> , К	<i>C_p</i> , Дж/(К моль)
90.55	32.76	165.63	56.28	535.3	75.78	870.3	78.80
92.94	33.90	169.56	57.02	540.3	75.86	875.3	78.85
95.35	35.01	173.26	57.68	545.3	75.90	880.3	78.95
97.77	36.09	176.96	58.32	550.3	75.95	885.3	79.01
100.21	37.16	180.67	58.93	555.3	75.91	890.3	79.07
103.27	38.45	184.39	59.52	560.3	75.97	895.3	79.22
106.94	39.92	188.10	60.08	565.3	76.02	900.3	79.25
110.61	41.34	191.82	60.62	570.3	76.17	905.3	79.29
114.28	42.68	195.55	61.15	575.3	76.26	910.3	79.35
Серия 3 – азот		199.28	61.65	580.3	76.32	915.3	79.50
82.38	28.63	203.43	62.18	585.3	76.47	920.3	79.56
84.60	29.79	208.07	62.75	590.3	76.52	925.3	79.71
86.83	30.93	212.67	63.29	595.3	76.61	930.3	79.74
89.07	32.04	217.24	63.69	600.3	76.63	935.3	79.75
91.32	33.13	221.74	64.11	605.3	76.74	940.3	79.77
93.59	34.20	226.32	64.64	610.3	76.82	945.3	79.79
95.88	35.25	230.83	65.06	615.3	76.89	950.3	79.88
98.17	36.27	235.55	65.49	620.3	76.97	955.3	80.03
100.48	37.27	240.11	65.94	625.3	77.04	960.3	80.07
103.43	38.51	244.59	66.34	630.3	77.16	965.3	80.15
106.97	39.93	249.06	66.79	635.3	77.18		
110.50	41.29			640.3	77.26		

Таблица 4. Эмпирические коэффициенты уравнений высокотемпературной зависимости изобарной теплоемкости

Образец	<i>a</i>	<i>b</i>	– <i>c</i>	<i>b</i>	– <i>c</i>
	уравнение (1)			уравнение (2)	
RuS ₂	68.4 ± 2.3	(1.1 ± 0.5) × 10 ⁻²	(9.4 ± 2.0) × 10 ⁵	(3.4 ± 1.0) × 10 ⁻³	(2.0 ± 0.6) × 10 ⁴
RuSe ₂	74.5 ± 2.7	(6.2 ± 1.1) × 10 ⁻³	(5.5 ± 1.0) × 10 ⁵	(5.7 ± 1.2) × 10 ⁻³	(8.1 ± 2.4) × 10 ³

деленная по результатам измерения стандартного вещества – бензойной кислоты [13], не превышала ±5% до 15 К, ±0.5% в интервале 15–50 К и 0.5% при 50–350 К.

Высокотемпературные измерения изобарной теплоемкости. Измерения теплоемкости с помощью метода дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) проводили на установке синхронного термического анализа Netzsch STA 449 F1 Jupiter® (Германия) в атмосфере газообразного аргона марки “5.0” (99.999%) с использованием калибровки по температуре плавления металлических стандартов (In, Bi, Zn, Al, Ag и Au) в Pt/Rh-тиглях с крышкой и вкладышем из Al₂O₃. Удельную теплоемкость измеряли по следующей программе: термостатирование при 317 К 15 мин → нагрев до 327 К со скоростью 5 К/мин → термостатирование 15 мин → нагрев до 968 К со скоростью 20 К/мин. Перед началом эксперимента проводи-

ли 2 цикла откачки–заполнения аргоном внутреннего объема весов и печи. Для корректного измерения удельной теплоемкости одним из важнейших условий является неизменность массы образца. Для обоих образцов это условие при первом нагревании не выполнялось, поэтому проводились повторные измерения.

Полученные методом ДСК экспериментальные значения теплоемкости (интервал 315.4–965.4 К, 1 шаг – 10 К для RuS₂; интервал 315.3–965.3 К, 1 шаг – 5 К для RuSe₂) приведены в табл. 2, 3.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Сглаживание экспериментальных значений *C_p*(*T*) проводили с использованием метода сплайн-аппроксимации [14], которая является частью математического обеспечения банка данных ИВТАН-ТЕРМО [15]. Для обработки полученных экспе-

Таблица 5. Сглаженные значения теплоемкости и термодинамических функций RuS_2

T, K	$C_p^\circ, \text{Дж}/(\text{K моль})$	$S^\circ, \text{Дж}/(\text{K моль})$	$H^\circ(T) - H^\circ(0), \text{Дж}/\text{моль}$	$\Phi^\circ, \text{Дж}/(\text{K моль})$
10	0.03909	0.006823	0.05924	0.0008986
15	0.1632	0.04430	0.5423	0.008141
20	0.3466	0.1142	1.779	0.02525
25	0.6962	0.2247	4.286	0.05321
30	1.321	0.4024	9.207	0.09547
35	2.220	0.6704	17.96	0.1573
40	3.316	1.037	31.74	0.2433
45	4.522	1.496	51.30	0.3562
50	5.783	2.038	77.05	0.4966
60	8.382	3.320	147.8	0.8570
70	11.12	4.815	245.1	1.313
80	14.07	6.490	370.9	1.854
90	17.23	8.327	527.2	2.470
100	20.56	10.31	716.0	3.154
110	23.95	12.43	938.5	3.900
120	27.32	14.66	1195	4.703
130	30.59	16.98	1485	5.558
140	33.72	19.36	1806	6.458
150	36.66	21.79	2158	7.399
160	39.40	24.24	2539	8.375
170	41.94	26.71	2946	9.381
180	44.29	29.17	3377	10.41
190	46.44	31.63	3831	11.46
200	48.41	34.06	4305	12.53
210	50.21	36.46	4798	13.62
220	51.86	38.84	5309	14.71
230	53.37	41.18	5835	15.81
240	54.76	43.48	6376	16.91
250	56.02	45.74	6930	18.02
260	57.18	47.96	7496	19.13
270	58.25	50.14	8073	20.24
280	59.23	52.28	8661	21.34
290	60.13	54.37	9258	22.45
298.15	60.82	56.05	9750	23.34
300	60.97	56.42	9863	23.55
310	61.74	58.43	10480	24.63
320	62.45	60.41	11100	25.72
330	63.11	62.34	11730	26.79
340	63.73	64.23	12360	27.88
350	64.30	66.09	13000	28.94
400	66.66	74.84	16280	34.14
450	68.43	82.79	19660	39.11
500	69.84	90.08	23110	43.86
550	71.02	96.79	26640	48.36

Таблица 5. Окончание

T, K	$C_p^\circ, Дж/(К моль)$	$S^\circ, Дж/(К моль)$	$H^\circ(T) - H^\circ(0), Дж/моль$	$\Phi^\circ, Дж/(К моль)$
600	72.05	103.0	30210	52.67
650	72.98	108.8	33840	56.76
700	73.83	114.3	37510	60.68
750	74.62	119.4	41220	64.42
800	75.35	124.2	44970	68.01
850	76.04	128.8	48760	71.45
900	76.68	133.2	52580	74.75
950	77.28	137.3	56420	77.95
960	77.40	138.1	57200	78.56
965	77.46	138.6	57590	78.87

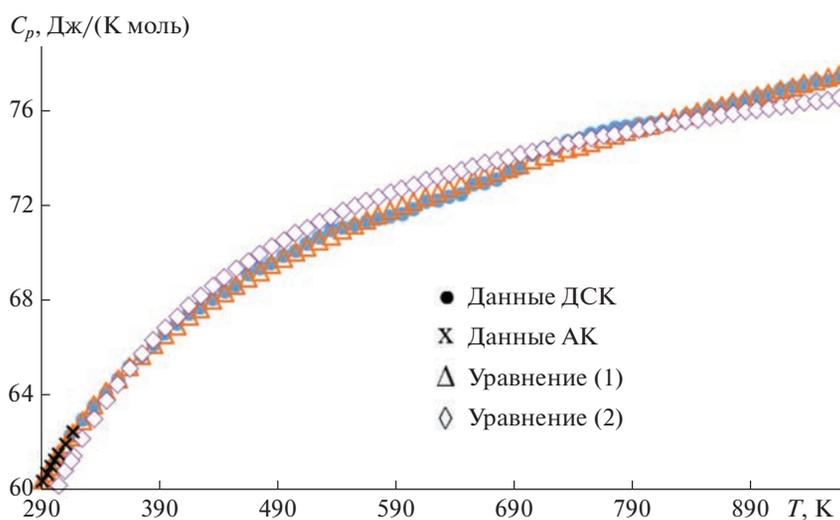


Рис. 4. Температурные зависимости теплоемкости RuS_2 при $T > 298 K$.

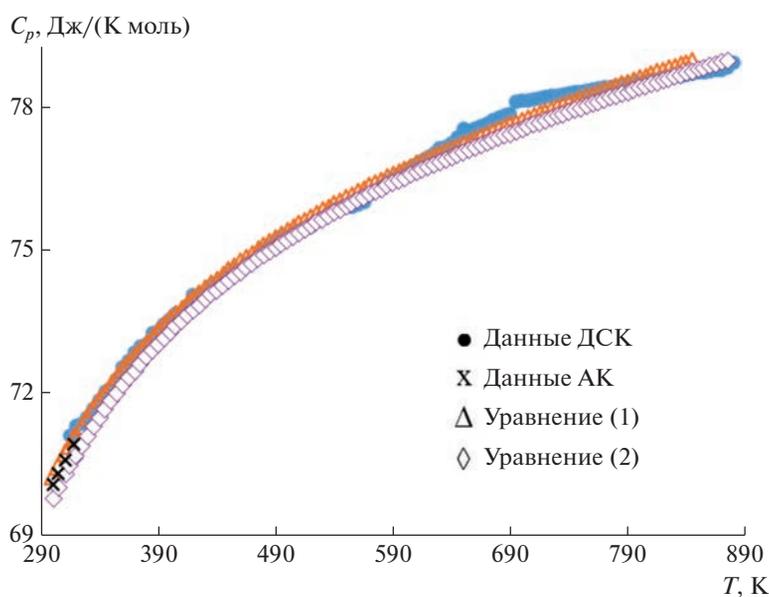


Рис. 5. Температурные зависимости теплоемкости $RuSe_2$ при $T > 298 K$.

Таблица 6. Сглаженные значения теплоемкости и термодинамических функций RuSe₂

T, K	$C_p^\circ, Дж/(K \text{ моль})$	$S^\circ, Дж/(K \text{ моль})$	$H^\circ(T) - H^\circ(0), Дж/моль$	$\Phi^\circ, Дж/(K \text{ моль})$
5	0.0148	0.00597	0.0224	0.00149
10	0.09031	0.03382	0.2446	0.009366
15	0.2677	0.1001	1.093	0.02726
20	0.6141	0.2192	3.206	0.05892
25	1.248	0.4181	7.724	0.1091
30	2.263	0.7291	16.34	0.1846
35	3.702	1.181	31.08	0.2927
40	5.559	1.792	54.07	0.4400
45	7.785	2.572	87.29	0.6319
50	10.31	3.520	132.4	0.8718
60	15.91	5.887	263.1	1.502
70	21.75	8.778	451.4	2.329
80	27.36	12.05	697.2	3.337
90	32.49	15.58	996.9	4.499
100	37.07	19.24	1345	5.789
110	41.11	22.97	1737	7.182
120	44.66	26.70	2166	8.653
130	47.78	30.40	2628	10.18
140	50.55	34.05	3120	11.76
150	53.00	37.62	3638	13.36
160	55.17	41.11	4179	14.99
170	57.11	44.51	4741	16.63
180	58.83	47.83	5321	18.27
190	60.36	51.05	5917	19.91
200	61.74	54.18	6527	21.54
210	62.97	57.22	7151	23.17
220	64.09	60.18	7786	24.79
230	65.10	63.05	8433	26.39
240	66.02	65.84	9088	27.97
250	66.86	68.55	9753	29.54
260	67.63	71.19	10430	31.08
270	68.32	73.76	11110	32.61
280	68.95	76.25	11790	34.15
290	69.53	78.68	12480	35.65
298.15	69.96	80.62	13050	36.85
300	70.05	81.05	13180	37.12
310	70.53	83.35	13890	38.55
320	70.96	85.60	14590	40.01
330	71.35	87.79	15300	41.43
340	71.72	89.93	16020	42.81
350	72.05	92.01	16740	44.18
400	73.41	101.7	20380	50.77
450	74.44	110.4	24070	56.94
500	75.27	118.3	27820	62.68

Таблица 6. Окончание

T, K	$C_p^\circ, Дж/(K \text{ моль})$	$S^\circ, Дж/(K \text{ моль})$	$H^\circ(T) - H^\circ(0), Дж/моль$	$\Phi^\circ, Дж/(K \text{ моль})$
550	75.96	125.5	31600	68.08
600	76.56	132.2	35410	73.14
650	77.09	138.3	39250	77.93
700	77.58	144.0	43120	82.44
750	78.03	149.4	47010	86.73
800	78.46	154.5	50920	90.81
850	78.87	159.2	54860	94.69
900	79.26	163.8	58810	98.41
950	79.63	168.0	62780	102.0
965	79.75	169.3	63980	103.0

Таблица 7. Результаты расчета термодинамических функций дихалькогенидов рутения при 298.15 К

RuX_2	$-\Delta_f S^\circ(RuX_2), Дж/(K \text{ моль})$	$-\Delta_f H^\circ(RuX_2), кДж/моль$	$-\Delta_f G^\circ(RuX_2), кДж/моль$
RuS_2	37.40 ± 0.32	205.87 [12]	194.7
$RuSe_2$	31.32 ± 2.11	161.50 [12]	152.2

риментальных данных ДСК использовали пакет программ NETZSCH Proteus Thermal Analysis.

После завершения экспериментов по определению теплоемкости двумя калориметрическими методами была проведена процедура согласования полученных экспериментальных значений C_p . Данные ДСК для RuS_2 для согласования с низкотемпературными данными были уменьшены на 5.2925 Дж/(К моль), для $RuSe_2$ – на 0.136 Дж/(К моль). Наши данные для $RuSe_2$ при $T < 100 K$ лежат выше результатов [7] на 1.5–2% и зависимость имеет другой наклон при $T > 300 K$.

Расчет коэффициентов уравнений температурной зависимости изобарной теплоемкости. Оценка эмпирических параметров уравнений зависимости $C_p = f(T)$ проводилась на основе итогов измерений изобарной теплоемкости $RuS_2(кр.)$ и $RuSe_2(кр.)$ методами ДСК и адиабатической калориметрии (АК) при температурах выше 298 К, в настоящей работе использовали уравнения Майера–Келли (1) [16] и Ходаковского (2) [17]:

$$C_p = a + bT + cT^{-2}, \quad (1)$$

$$C_p = 3Rn(1 + cT^{-2}) + bT, \quad (2)$$

где R – универсальная газовая постоянная, Дж/(К моль); n – количество атомов в молекуле.

Значения рассчитанных коэффициентов приведены в табл. 4. Отметим (см. рис. 4, 5), что полученные зависимости достаточно хорошо согласуются с экспериментальными данными и для дисульфида, и для диселенида рутения.

Расчет стандартных термодинамических функций. Стандартные термодинамические функции рассчитаны по полученным уравнениям изобарной теплоемкости при разных температурах: абсолютная энтропия $S^\circ(T)$, изменение энтальпии $H^\circ(T) - H^\circ(0)$, приведенная энергия Гиббса $\Phi^\circ(T) = -[G^\circ(T) - H^\circ(0)]/T$. Результаты расчетов приведены в табл. 5, 6.

При 298.15 К для RuS_2 получены следующие величины: $C_p^\circ = 60.82 \pm 0.12$ Дж/(К моль), $S^\circ = 56.05 \pm 0.11$ Дж/(К моль), $H^\circ(298.15 K) - H^\circ(0) = 9.75 \pm 0.02$ кДж/моль, $\Phi^\circ = 23.34 \pm 0.05$ Дж/(К моль); для $RuSe_2 - C_p^\circ = 69.96 \pm 0.14$ Дж/(моль К), $S^\circ = 80.62 \pm 0.16$ Дж/(К моль), $H^\circ(298.15 K) - H^\circ(0) = 13.05 \pm 0.03$ кДж/моль, $\Phi^\circ = 36.85 \pm 0.08$ Дж/(К моль).

Величины абсолютной энтропии при 298.15 К, полученные в настоящей работе, с использованием справочных данных для простых веществ (Ru, S, Se) [18] позволяют рассчитать значения энтропии образования дихалькогенидов (табл. 7). Далее, используя величины энтальпии образования для дихалькогенидов рутения [18], можно оценить энергии Гиббса образования при 298.15 К для этих соединений (табл. 7). Отметим, что полученное в настоящей работе значение $\Delta_f G^\circ(RuS_2, кр. 298.15)$ хорошо согласуется с величиной -194.4 кДж/моль [19] и существенно отличается от значения -212.7 кДж/моль [20]; $\Delta_f G^\circ(RuSe_2, кр., 298.15)$ в справочном источнике [19] отсутствует.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные данные по измерению изобарной теплоемкости RuS_2 и RuSe_2 двумя калориметрическими методами в широкой области температур позволили рассчитать для дисульфида и диселенида рутения стандартные термодинамические функции (теплоемкость, энтропию, изменение энтальпии и приведенную энергию Гиббса).

Термодинамические данные, определенные в настоящей работе, в дальнейшем можно использовать при изучении систем S–Ru и Se–Ru для решения различных прикладных задач и моделирования фазовых равновесий в этих системах.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Исследования проводились с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда в рамках проекта “Синтез и термодинамические свойства минералов, содержащих благородные металлы” (№ 22-23-00893).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Тюрин А.В., Полотнянко Н.А., Тестов Д.С., Чарев Д.А., Хорошилов А.В. Термодинамические функции дисульфида платины PtS_2 в широком интервале температур // Неорган. материалы. 2020. Т. 56. № 2. С. 125–134. <https://doi.org/10.31857/S0002337X20020177>
2. Полотнянко Н.А., Полотнянко Н.А., Тюрин А.В., Чарев Д.А., Хорошилов А.В. Теплоемкость и термодинамические функции PdS // Неорган. материалы. 2020. Т. 56. № 7. С. 719–726. <https://doi.org/10.31857/S0002337X20070131>
3. Лякишев Н.П. Диаграммы состояния двойных металлических систем Справочник в 3 т. М.: Машиностроение, 2000. Т. 3. Кн. 2. 448 с.
4. Fiechter S., Kühne H.M. Crystal Growth of RuX_2 (X = S, Se, Te) by Chemical Vapour Transport and High Temperature Solution Growth // J. Cryst. Growth. 1987. V. 83. № 4. P. 517–522. [https://doi.org/10.1016/0022-0248\(87\)90246-6](https://doi.org/10.1016/0022-0248(87)90246-6)
5. Zhao H., Schils H.W., Raub C.J. Untersuchungen im System Ruthenium-Selen-Tellur // J. Less-Common Met. 1985. V. 113. № 1. P. 75–82. [https://doi.org/10.1016/0022-5088\(85\)90149-3](https://doi.org/10.1016/0022-5088(85)90149-3)
6. Yang T.R., Huang Y.S., Chyan Y.K., Chang J.D. Optical Absorption Studies of Pyrite-Type RuS_2 , RuSe_2 and RuTe_2 Single Crystals // Czech. J. Phys. 1996. V. 46. P. 2541–2542. <https://doi.org/10.1007/BF02570257>
7. Svendensen S.R., Gronvold F., Westrum E.F. Thermodynamic Properties of RuSe_2 from 5 to 1500 K // J. Chem. Thermodyn. 1987. V. 19. P. 1009–1022. [https://doi.org/10.1016/0021-9614\(87\)90011-5](https://doi.org/10.1016/0021-9614(87)90011-5)
8. <https://catalogmineralov.ru/mineral/laurite.html>
9. Li Y., Li N., Yanagisawa K., Li X., Yan X. Hydrothermal Synthesis of Highly Crystalline RuS_2 Nanoparticles as Cathodic Catalysts in the Methanol Fuel Cell and Hydrochloric Acid Electrolysis // Mater. Res. Bull. 2015. V. 65. P. 110–115. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2014.12.068>
10. Program PCPDFWIN Version 2.02 Copyright © 1999.
11. Varushchenko R.M., Druzhinina A.I., Sorkin E.L. Low Temperature Heat Capacity of 1-Bromoperfluorooctane // J. Chem. Thermodyn. 1997. V. 29. № 6. 623–637. <https://doi.org/10.1006/jcht.1996.0173>
12. <http://www.physics.nist.gov/PhysRefData/Compositions>
13. Стрелков П.Г., Склянкин А.А. О воспроизводимости и точности численных значений энтальпии и энтропии конденсированных фаз при стандартных температурах // Прикл. мех. и техн. физика. 1960. № 2. С. 100–111.
14. Иорши В.С., Толмач П.И. Методика и программа обработки экспериментальных данных по низкотемпературной теплоемкости с использованием аппроксимирующего сплайна // Журн. физ. химии. 1986. Т. 60. № 10. С. 2583–2587.
15. Гурвич Л.В. ИВТАНТЕРМО – автоматизированная система данных о термодинамических свойствах веществ // Вестн. АН СССР. 1983. № 3. С. 54–65.
16. Maier C.G., Kelley K.K. An Equation for the Representation of High-Temperature Heat Content Data // J. Am. Chem. Soc. 1932. V. 54. P. 3243–3246. <https://doi.org/10.1021/ja01347a029>
17. Ходаковский И.Л. О новых полуэмпирических уравнениях температурной зависимости теплоемкости и объемного коэффициента термического расширения минералов // Вестн. ОНЗ РАН. 2012. Т. 4. P. NZ9001. https://doi.org/10.2205/2012NZ_ASEMPG
18. Varin I. Thermochemical Data of Pure Substances // VCH. 1995. V. 2. 1885 p.
19. Медведев В.А., Бергман Г.А., Васильев В.П. и др. Термические константы веществ (ред. Глушко В.П.). Вып. VI. М.: АН СССР, (ВИНИТИ), 1972.
20. Rard J.A. Chemistry and Thermodynamics of Ruthenium and Some of Its Inorganic Compounds and Aqueous Species // Chem. Rev. 1985. V. 85. № 1. P. 1–39. <https://doi.org/10.1021/cr00065a001>