

Энтальпии образования теллуридов палладия из элементов

Т. А. Столярова, Е. Г. Осадчий
Институт экспериментальной минералогии РАН, Черноголовка
fax: 8 (496) 524 9687

Ключевые слова: палладий, теллур, энтальпия, термохимия

Ссылка: Столярова, Т. А., Е. Г. Осадчий (2011), Энтальпии образования теллуридов палладия из элементов, *Вестник ОНЗ РАН*, 3, NZ6091, doi:10.2205/2011NZ000221.

Палладий как и другие платиновые металлы принадлежит к группе переходных металлов VIII группы Периодической системы. Электронная структура их довольно сложна, в основном, из-за близости d- и s-энергетических уровней, тем самым в них легко осуществляется переход электронов с одного уровня на другой. По типу взаимодействия с другими элементами Периодической системы платиновые металлы делятся на 3 группы: I–Ru, Os, II–Ir, Rh, III–Pt, Pd – характеризуется наибольшей реакционной способностью, особенно Pd из-за специфического строения его электронных уровней. В отличие от Pt и других платиновых металлов у Pd три электронных уровня (4s, 4p и 4d) заполнены, а два (5s и 5p) свободны, что и объясняет его повышенную реакционную способность.

В природе наиболее распространены теллуриды платины и палладия, обычно содержащие висмут, чистые же бинарные соединения не обнаружены.

Теллуриды платины и палладия характерны для руд комплексных медно-никелевых месторождений. Очень важно выявление геохимических факторов разделения платины и палладия в процессах глубинного минералообразования, что невозможно без знания термодинамических свойств наиболее распространенных на месторождениях соединений (минералов).

В связи с вышесказанным в лаборатории термодинамики минералов ИЭМ РАН ведутся термохимические исследования соединений платиновых металлов с халькогенидами. Объектом данного исследования являются теллуриды палладия.

В системе палладий-теллур обнаружены два устойчивых соединения: PdTe и PdTe₂ [Groeneveld, 1955].

Оба теллурида легко получают при нагревании стехиометрических смесей. Последние помещаются в ампулы из плавленого кварца, откачиваются до давления 10⁻⁴ мм рт. ст., герметизируются в пламени кислородной горелки и нагреваются при t≈800°C.

Предварительными исследованиями было установлено, что синтез теллуридов проходил полностью в описанных выше условиях в течение 5–6 минут. Рентгеновский анализ продуктов синтеза подтвердил наличие в них только заданного состава веществ. Калориметрические определения проводились на высокотемпературном вакуумно-блочном калориметре, изготовленном в лаборатории термодинамики минералов ИЭМ РАН и описанном ранее [Соболева и Васильев, 1978, Флейшер и Столярова, 1978]. Ампула с навеской, обработанная как было описано выше, помещалась в печь калориметрической бомбы, которая затем заполнялась аргоном: давление ≈ 5 атм. Калориметрическая бомба помещалась в сосуд, последний откачивался до остаточного давления 10⁻² мм рт. ст. Температура изотермической оболочки 25±0.02 °C.

Электрическая энергия измерялась с точностью 0.02%. Подъем температуры во время опыта измерялся медным термометром сопротивления (~865 Ом при 25°C), расположенным вдоль калориметрической бомбы. Калибровка калориметра проводилась с помощью электрической энергии. Точность определения теплового значения 0.02%. Реакции синтеза в калориметре проходили за время первого нагревания полностью, повторный нагрев никакого дополнительного эффекта не давал, что подтверждало наше заключение о полноте прохождения реакции за время первого нагрева.

Рентгенофазный анализ продуктов калориметрических опытов подтвердил наличие в них только заданных веществ PdTe и PdTe₂, соответственно. Результаты калориметрических определений сведены в таблицы 1 и 2.

Среднеквадратичная погрешность рассчитывалась при уровне значимости 95% [Налимов, 1960].

СТОЛЯРОВА И ОСАДЧИЙ: ОБРАЗОВАНИЕ ТЕЛЛУРИДОВ ПАЛЛАДИЯ

Получены значения:

$$\text{Для PdTe} \quad \Delta_f H_{298.15}^{\circ} = -51,93 \pm 0.49 \text{ кДж/моль}$$

$$\text{Для PdTe}_2 \quad \Delta_f H_{298.15}^{\circ} = -75,75 \pm 0.68 \text{ кДж/моль}$$

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Ведущие научные школы НШ-3634.2010.5.

Литература

Groeneveld, Meijer W. D. J. (1955), Synthesis, structures and properties of platinum metals tellurodes, *Amer. Mineralogist*. В40, pp. 646-57.

Соболева, М. С., Л. В. Васильев (1962), Энтальпия образования теллуридов никеля NiTe_{1,00}-NiTe_{1,5}, *Вестн. Ленингр. ун-та, сер. физ. и хим., т. 16, с. 153.*

Флейшер, Л. Л., Т. А. Столярова (1978), Автоматизация процесса измерения электрической энергии высокотемпературной калориметрической установки, *Измер. Техника*, №2, с.60.

Налимов, В. В. (1960), *Применение математической статистики при анализе веществ*. М.: Наука.

СТОЛЯРОВА И ОСАДЧИЙ: ОБРАЗОВАНИЕ ТЕЛЛУРИДОВ ПАЛЛАДИЯ

Таблица 1. Энтальпия образования из элементов теллурида палладия PdTe (ММ 234.02 г·моль⁻¹)

Характеристика работы нагревателя									Количество тепла, выделенное в опыте, Q, Дж			
№ опыта	Навеска, г	t, сек	V, В	J, А в момент выключени я	$\int_{t_n}^{t_k} Jdt$ по прибору, А·сек	$\int_{t_n}^{t_k} Jdt$ в опыте, А·сек	Темп. охлаждени я, 10 ⁻⁵ , К·мин ⁻¹	$\Delta R + \delta$, Ом [*]	Общее	на нагреват .	в реакции	$-\Delta H_{реак}^{\circ} \int_{298.15}$ кДж/моль в отд. опыте
1	1.8200	360.472	35.478	3.079	1118.576	1119.665	38	6.1148	40123.6	39723.5	400.1	51.44
2	2.0550	361.716	35.481	3.074	1119.364	1121.201	36	6.1336	40246.8	39781.3	465.5	53.01
3	2.9020	361.649	35.501	3.070	1122.579	1124.207	40	6.1796	40548.7	39910.5	638.2	51.46
4	2.1200	360.690	35.596	3.078	1117.308	1119.067	40	6.1418	40300.7	39843.3	466.4	51.48
5	2.7205	360.298	35.518	3.072	1117.709	1118.262	41	6.1667	40329.0	39718.4	610.6	52.52
6	2.0252	360.516	35.524	3.073	1112.882	1114.105	37	6.1193	40019.0	39577.5	441.5	51.02
7	2.5109	360.087	35.624	3.083	1118.411	1118.314	40	6.1767	40394.4	39834.3	466.4	51.48
8	2.0449	361.154	35.657	3.080	1119.518	1119.626	35	6.1749	40382.6	39922.5	460.1	52.68
Результат												51.93±0.49

Примечание:

Тепловое значение калориметра в опытах 1–4 W=6561.7±2 Дж/Ом; в опытах 5–8 W=6539.8±2 Дж/Ом

[*] ($\Delta R + \delta$) – изменение сопротивления термометра с поправкой на теплообмен

СТОЛЯРОВА И ОСАДЧИЙ: ОБРАЗОВАНИЕ ТЕЛЛУРИДОВ ПАЛЛАДИЯ

Таблица 2. Энтальпия образования дителлурида палладия из элементов (ММ 361,627 г·моль⁻¹)

№ Опыта	Навеска, (г)	Характеристика работы нагревателя				$\int_{t_n}^{t_k} J dt$ в опыте, (А·сек)	Темп охлаж- дения 10^{-5} (К/мин)	$\Delta R + \delta,$ (Ом) [*]	Количество тепла, выделенное в опыте, Q (Дж)			$\Delta_f H_{298.15K}^0$ кДж/моль в отд. опыте
		t, (сек)	V (В)	J в момент выключения (А)	$\int_{t_n}^{t_k} J dt$ по прибору, (А·сек)				Общее	на нагреват.	в реакции	
1	3.6057	360.500	35.719	3.086	1117.870	1119.049	33	6.1934	40722.0	39971.3	751.1	-75.37
2	3.1576	360.938	35.751	3.087 ₅	1120.262	1122.795	37	6.2051	40799.8	40141.0	658.8	-75.45
3	1.3959	360.983	35.485	3.077	1116.747	1119.409	41	6.0827	40021.7	39722.2	299.5	-77.59
4	1.4080	360.957	35.517	3.072 ₅	1115.240	1117.817	39	6.0791	39998.0	39701.5	296.5	-76.15
5	3.1636	361.618	35.473	3.062	1118.237	1119.766	35	6.1379	40384.9	39721.4	663.5	-75.84
6	1.4910	361.283	35.510	3.072 ₅	1115.470	1115.975	37	6.0703	39940.1	39628.3	311.8	-75.62
7	1.5041	360.671	35.497	3.073	1111.554	1113.253	34	6.0533	39828.3	39517.1	311.2	-74.82
8	1.4982	361.627	35.518	3.0765	1116.768	1116.851	36	6.0733	39979.6	39668.3	311.3	-75.14
Результат											75.75 ± 0.68	

Примечание: В опытах 1–2 – тепловое значение калориметра – $W = 6575.2 \pm 2$ Дж·Ом⁻¹; в опытах 3–8 – $W = 6579.6 \pm 2$ Дж·Ом⁻¹ ".
[*] ($\Delta R + \delta$) - изменение сопротивления термометра с поправкой на теплообмен.