

УДК 546.23

## СТАНДАРТНЫЕ ПОТЕНЦИАЛЫ СИСТЕМ, СОДЕРЖАЩИХ МОНО- И ПОЛИСЕЛЕНИД-ИОНЫ

С.В. Ковалева, О.С. Аксиненко

Томский государственный педагогический университет

E-mail: svetkovaleva@rambler.ru

Обобщены литературные данные по стандартным потенциалам генерации моно- и полиселенид-ионов. Предложены уравнения, выражающие зависимость стандартных потенциалов систем  $\text{Se}/\text{Se}_n^{2-}$  от числа атомов селена в цепочке аниона. Рассчитаны стандартные потенциалы систем  $\text{Se}_n^{2-}/\text{Se}_m^{2-}$ .

**Ключевые слова:**

Полианионы, моно- и полиселенид-ионы, стандартные потенциалы.

**Key words:**

Polyanions, mono- and polyselenide-ions, standard electrode potentials.

Моно- и полиселениды щелочных металлов применяют для получения селеноорганических соединений, обладающих противобактериальными и антисептическими свойствами, а также селенидов и полиселенидов d-металлов, используемых при производстве полупроводников, солнечных батарей, фоторезисторов [1–3]. Вместе с тем, термодинамические характеристики селенидных и полиселенидных систем в растворах изучены недостаточно. Это связано с тем, что указанные системы являются крайне неустойчивыми по отношению к кислороду воздуха. Кроме того, в щелочных растворах, содержащих моно- и полиселенид-ионы, возможно протекание реакций диспропорционирования и репропорционирования, что приводит к образованию в системе смеси полиселенид-ионов.

В работе [4] приведены электродные потенциалы систем  $\text{Se}/\text{H}_2\text{Se}$  и  $\text{Se}/\text{Se}^{2-}$ . Для  $\text{H}_2\text{Se}$  равновесный электродный потенциал  $E$ , равный  $-0,507$  В, установлен в  $0,1$  М растворе. Для системы  $\text{Se}/\text{Se}^{2-}$  расчет  $E$  в [4] проведен по уравнению:

$$E^\circ = -0,507 - \frac{0,058}{2} \lg \frac{1}{0,00004} - 0,058 \lg \frac{1}{0,04} = -0,771 \text{ В}, \quad (1)$$

где  $0,00004$  – концентрация  $\text{Se}^{2-}$ -ионов в  $0,1$  М растворе  $\text{H}_2\text{Se}$ , моль/л;  $0,04$  – концентрация  $\text{H}^+$ -ионов в  $0,1$  М растворе  $\text{H}_2\text{Se}$ , моль/л.

В работах [1, 5] термодинамические величины для полиселенид-ионов установлены методом сравнительного расчета на основе сопоставления с аналогичными величинами ряда полисульфид-ионов (табл. 1). При этом за точку отсчета принимались термодинамические характеристики для тетраселенид-иона, которые были определены из стандартного потенциала системы  $\text{Se}/\text{Se}_4^{2-}$ . При определении  $E$  было сделано допущение, что насыщенный по селену раствор содержит только ионы  $\text{Se}_4^{2-}$ .

Предполагая то, что носителем химических свойств элементарных халькогенов являются не отдельные атомы, а фрагменты кристаллической структуры этих элементов, авторы [6, 7] рассчитали величину  $\Delta G_{298}$  элементарного селена, равную

$12,66$  кДж/моль. Для полианионов эти характеристики были определены по уравнению:

$$\Delta G_{298}(\text{Se}_n^{2-}) = \Delta G_{298}(\text{Se}^{2-}) + (n-1)\Delta G_{298}(\text{Se}), \quad (2)$$

где  $\Delta G_{298}^\circ(\text{Se}_n^{2-})$ ,  $\Delta G_{298}^\circ(\text{Se}^{2-})$  и  $\Delta G_{298}^\circ(\text{Se})$  – величины изменения энергии Гиббса образования полихалькогенид-ионов, монохалькогенид-анионов и атомов халькогенов,  $n$  – степень полихалькогенидности аниона (число атомов халькогена в полианионе).

При расчете  $\Delta G_{298}$  и  $E$  полианионов за исходную величину был взят стандартный потенциал  $E(\text{Se}/\text{Se}^{2-}) = -0,924$  В [6]. Термодинамические величины для моно- и полиселенид-ионов, по данным [6], представлены в табл. 1

Таким образом, анализ литературных данных показывает, что термодинамические характеристики полиселенидных систем определяются числом атомов селена  $n$  в них. Вместе с тем, систематический подход к учету величины  $n$  в расчетных и экспериментальных данных отсутствует. В связи с этим, целью настоящей работы являлось установление взаимосвязи между термодинамическими характеристиками ( $\Delta G_{298}$  и  $E$ ) полиселенид-ионов и числом атомов селена в них, а также расчет стандартных потенциалов систем  $\text{Se}_n^{2-}/\text{Se}_m^{2-}$ .

В работе [8] нами сформулировано предположение о том, что зависимость между  $\Delta G_{298}$  и  $n$  для  $\text{Se}_n^{2-}$ -ионов должна быть экспоненциальной аналогично зависимости удельного заряда атома от их числа в анионе. Согласно [8], разница в величинах  $\Delta G_{298}$  соседних анионов максимальна для первых двух членов гомологического ряда, а при переходе к следующим анионам она постепенно уменьшается. Приращение  $\Delta G_{298}$  при переходе от аниона к аниону при  $\Delta n = 1$  не является постоянной величиной, как и в случае удельного заряда, однако оно определенным образом зависит от числа атомов халькогена в анионе. Очевидно, что при электрохимическом получении полиселенид-ионов из гексагонального селена, имеющего цепочечную структуру, перенос электронов осуществляется на фрагменты цепи, поэтому в начальный период процесса возможно образование  $\text{Se}_n^{2-}$ -ионов с  $n > 4$ . С учетом этого нами предложено эмпирическое уравнение для расчета  $\Delta G_{298}$ :

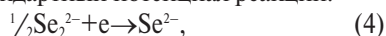
$$\Delta G_{298}(\text{Se}_n^{2-}) = \Delta G_{298}(\text{Se}^{2-}) - 0,01(12-n)(n-1)\Delta G_{298}(\text{Se}^{2-}). \quad (3)$$

При расчете  $\Delta G_{298}(\text{Se}_n^{2-})$  и стандартных потенциалов процесса генерации  $\text{Se}_n^{2-}$  в качестве исходной величины было взята величина  $\Delta G_{298}$  образования селенид-иона, равная 129,3 кДж/моль [9]. Значение  $\Delta G_{298} = 178,30$  кДж/моль, рассчитанное из стандартного потенциала системы  $\text{Se}/\text{Se}^{2-}$ , равного  $-0,924$  В [10], больше чем аналогичное значение для  $\text{Te}/\text{Te}^{2-}$ , что, по мнению [8], завышено, так как не согласуется с закономерностью изменения термодинамических констант в ряду S-Se-Te. В работе [11] приведены  $\Delta G_{298}$  образования  $\text{Se}_2^{2-}$ ,  $\text{Se}_3^{2-}$  и  $\text{Se}_4^{2-}$ , равные 121, 115 и 121 кДж/моль, соответственно, на основе которых были вычислены  $E^\circ$  систем  $\text{Se}/\text{Se}_n^{2-}$ , табл. 1.

**Таблица 1.** Величины изменения энергии Гиббса и стандартные потенциалы процессов генерирования моно- и полиселенид-ионов

| Ион                | $\Delta G_{298}$ , кДж/моль |        |        |       |      | $-E^\circ$ , В |       |       |      |      |
|--------------------|-----------------------------|--------|--------|-------|------|----------------|-------|-------|------|------|
|                    | [1]                         | [6]    | [8]    | [9]   | [11] | [1]            | [6]   | [8]   | [9]  | [11] |
| $\text{Se}^{2-}$   |                             | 178,3  | 129,30 | 129,3 |      |                | 0,924 | 0,670 | 0,67 |      |
| $\text{Se}_2^{2-}$ | 125,5                       | 165,7  | 116,37 | 114,2 | 121  | 0,65           | 0,858 | 0,603 | 0,59 | 0,63 |
| $\text{Se}_3^{2-}$ | 99,6                        | 153,0  | 106,03 |       | 115  | 0,52           | 0,792 | 0,549 |      | 0,60 |
| $\text{Se}_4^{2-}$ | 81,6                        | 140,37 | 98,27  |       | 121  | 0,42           | 0,727 | 0,509 |      | 0,63 |
| $\text{Se}_5^{2-}$ |                             | 127,45 | 93,10  |       |      |                | 0,661 | 0,482 |      |      |
| $\text{Se}_6^{2-}$ | 55,2                        | 115,0  | 90,51  |       |      | 0,29           | 0,595 | 0,469 |      |      |

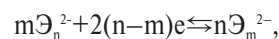
Из данных табл. 1 следует, что стандартные потенциалы для  $\text{Se}_2^{2-}$  и  $\text{Se}_4^{2-}$  одинаковы, что представляется маловероятным. Наиболее близким к ранее определенным значениям  $E^\circ$  является потенциал для  $\text{Se}_2^{2-}$ . В [11] рассчитан стандартный потенциал реакции:



равный  $-0,716$  В. Используя  $E^\circ$  для реакции (4) и  $\Delta G^\circ_{298}$  для  $\text{Se}_2^{2-}$  [11], были рассчитаны  $\Delta G$  реакции (4) и образования  $\text{Se}^{2-}$ , равные 69,1 и 129,6 кДж/моль, соответственно. Используя значение  $\Delta G^\circ_{298}$  для процесса генерирования  $\text{Se}^{2-}$  из элементного селена, получен  $E^\circ(\text{Se}/\text{Se}^{2-}) = -0,67$  В, что совпадает с аналогичной величиной, рассчитанной с применением данных [9], что близко к значениям  $-0,77$  В [12] и  $-0,771$  В [4], нежели к значению  $-0,924$  В [10].

Приведенные в табл. 1 стандартные потенциалы систем  $\text{Se}/\text{Se}_n^{2-}$  [8] были обработаны с использованием компьютерной программы «SigmaPlot». Зависимость  $E^\circ$  от числа атомов в цепочке аниона ( $n$ ) выражали ур. (1–3) (табл. 2). Скорректированные по ур. (1–3) стандартные потенциалы систем  $\text{Se}/\text{Se}_n^{2-}$  приведены в табл. 2.

В процессах генерирования отрицательно заряженных ионов возможно образование систем, в которых присутствуют различные полианионы, моноанионы и отсутствуют элементные халькогены. Равновесие между полиселенид-ионами различного состава может быть представлено уравнением:



а стандартный потенциал этой реакции рассчитан по уравнению:

$$E^\circ(\text{Se}_n^{2-}/\text{Se}_m^{2-}) = -\frac{n\Delta G^\circ_{298}(\text{Se}_m^{2-}) - m\Delta G^\circ_{298}(\text{Se}_n^{2-})}{2(n-m)F}, \quad (5)$$

где  $n > m$ .

**Таблица 2.** Зависимость стандартных потенциалов генерирования  $\text{Se}_n^{2-}$  от  $n$  (коэффициент корреляции 0,999)

| Уравнение                        | Коэффициенты                                                            | $-E^\circ$ , В |      |      |      |      |      |
|----------------------------------|-------------------------------------------------------------------------|----------------|------|------|------|------|------|
|                                  |                                                                         | $n$            |      |      |      |      |      |
|                                  |                                                                         | 1              | 2    | 3    | 4    | 5    | 6    |
| 1. $E = E + ae^{-bn}$            | $E = 0,417$<br>$a = 0,354$<br>$b = 0,331$                               | 0,67           | 0,60 | 0,55 | 0,51 | 0,48 | 0,47 |
| 2. $E = E + ae^{-bn} + ce^{-dn}$ | $E = 0,417$<br>$a = 0,213$<br>$b = 0,331$<br>$c = 0,141$<br>$d = 0,331$ | 0,67           | 0,60 | 0,55 | 0,51 | 0,48 | 0,47 |
| 3. $E = a \exp(b/(n+c))$         | $a = 0,295$<br>$b = 5,078$<br>$c = 5,164$                               | 0,67           | 0,60 | 0,55 | 0,51 | 0,49 | 0,46 |

Рассчитанные по уравнению (5) стандартные потенциалы систем, содержащих моно- и полианионы различного состава, приведены в табл. 3. Несмотря на большое разнообразие реакций взаимопревращений полиселенид-ионов, значения их стандартных потенциалов меняются в узкой области потенциалов  $-(0,742 \dots 0,630)$  В.

**Таблица 3.** Стандартные потенциалы полиселенидных систем

| Реакция                                                       | $-E^\circ$ , В | Реакция                                                       | $-E^\circ$ , В |
|---------------------------------------------------------------|----------------|---------------------------------------------------------------|----------------|
| $\text{Se}_2^{2-} + 2e = 2\text{Se}^{2-}$                     | 0,74           | $\text{Se}_6^{2-} + 2e = \text{Se}_4^{2-} + \text{Se}_2^{2-}$ | 0,65           |
| $\text{Se}_3^{2-} + 2e = \text{Se}_2^{2-} + \text{Se}^{2-}$   | 0,72           | $\text{Se}_6^{2-} + 2e = 2\text{Se}_3^{2-}$                   | 0,63           |
| $2\text{Se}_3^{2-} + 2e = 3\text{Se}_4^{2-}$                  | 0,70           | $\text{Se}_3^{2-} + 4e = 3\text{Se}^{2-}$                     | 0,73           |
| $\text{Se}_4^{2-} + 2e = \text{Se}_3^{2-} + \text{Se}^{2-}$   | 0,71           | $\text{Se}_4^{2-} + 4e = 2\text{Se}^{2-} + \text{Se}_2^{2-}$  | 0,72           |
| $\text{Se}_4^{2-} + 2e = 2\text{Se}_2^{2-}$                   | 0,69           | $\text{Se}_5^{2-} + 4e = 2\text{Se}^{2-} + \text{Se}_3^{2-}$  | 0,70           |
| $\text{Se}_5^{2-} + 2e = \text{Se}_4^{2-} + \text{Se}^{2-}$   | 0,70           | $\text{Se}_5^{2-} + 4e = 2\text{Se}^{2-} + \text{Se}_2^{2-}$  | 0,69           |
| $\text{Se}_6^{2-} + 2e = \text{Se}_5^{2-} + \text{Se}^{2-}$   | 0,69           | $\text{Se}_6^{2-} + 4e = 2\text{Se}^{2-} + \text{Se}_4^{2-}$  | 0,70           |
| $3\text{Se}_4^{2-} + 2e = 4\text{Se}_3^{2-}$                  | 0,66           | $\text{Se}_6^{2-} + 4e = 3\text{Se}_2^{2-}$                   | 0,67           |
| $\text{Se}_5^{2-} + 2e = \text{Se}_3^{2-} + \text{Se}_2^{2-}$ | 0,66           |                                                               |                |

## Выводы

1. Показана взаимосвязь между величинами изменения энергии Гиббса образования полиселенид-ионов в растворах и числом атомов Se в них. Предложено эмпирическое уравнение, позволяющее рассчитать  $\Delta G^\circ_{298}$  образования ионов  $\text{Se}_n^{2-}$  для  $n = 1 \dots 6$ .
2. Показано, что зависимость между стандартными потенциалами систем  $\text{Se}/\text{Se}_n^{2-}$  и числом  $n$  атомов в анионе является экспоненциальной.
3. На основе расчетных данных показано, что стандартный потенциал системы  $\text{Se}/\text{Se}^{2-}$  составляет  $-0,67$  В, что обусловлено закономерным изменением стандартных потенциалов однотипных систем в ряду S-Se-Te.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Грейвер Т.Н., Зайцева И.Г., Косовер В.М. Селен и теллур. Новая технология получения и рафинирования. – М.: Металлургия, 1977. – 296 с.
2. Yoshino K. Characteristics of conductinGpolymer as optical active element // Synth. Met. – 1989. – V. 28. – № 1-2. – P. 669–674.
3. Корчевин Н.А., Подкуйко П.А., Станкевич В.К., Дерягина Э.Н. Получение летучих органических соединений селена и теллура в опытно-промышленных условиях // Химическая промышленность. – 1998. – № 7. – С. 9–10.
4. Kasarnowsky J. Zur Kenntnis amphoterer Elemente // Z. Anorg. Allgem. Chemie. – 1923. – Bd. 128. – S. 33–44.
5. Зайцева И.Г., Грейвер Т.Н. Полиселениды натрия // Журнал прикладной химии. – 1967. – Т. 40. – № 9. – С. 1923–1927.
6. Гладышев В.П., Дубинина Л.К. Термодинамика редокс-систем в растворах полихалькогенидов // Вестник АН КазССР. – 1981. – № 1. – С. 33–37.
7. Гладышев В.П., Дубинина Л.К. Свободная энергия образования анионов полиселенидов в водных растворах // Журнал физической химии. – 1982. – Т. 61. – № 2. – С. 431–433.
8. Ковалева С.В. Окислительно-восстановительные реакции с участием различных форм водорода, отрицательных ионов и гидридов р- и s-элементов: Автореф. дис. ... докт. хим. наук. – Томск: ТГУ, 2000. – 43 с.
9. Дьячкова И.Б., Ходаковский И.Л. Термодинамические равновесия в системах S-H<sub>2</sub>O; Se-H<sub>2</sub>O; Te-H<sub>2</sub>O в интервале температур 25–30 °С и их геохимические интерпретации // Геохимия. – 1968. – № 11. – С. 1358–1375.
10. Muijder J.V., Pourbaix M. Selenium // Atlas d'équilibres électrochimiques à 25 °C. – Paris: Gauthier-Villars, 1963. – P. 554–559.
11. Licht S., Forousan F. Speciation analysis of aqueous polyselenide solution // J. Electrochem. Soc. – 1995. – V. 142. – № 5. – P. 1546–1551.
12. Леблан М. Руководство по электрохимии. – М.-Л.: ГНТИ, 1931. – 328 с.

Поступила: 22.03.2010 г.

УДК 542.9:546.791(21)

## ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ВОССТАНОВЛЕНИЯ U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> ВОДОРОДОМ В НЕИЗОТЕРМИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ

В.Л. Софронов, А.С. Буйновский, Е.В. Сидоров, А.А. Матвеев\*,  
А.И. Рудников\*, И.Ю. Русаков\*, А.С. Князев\*\*, Д.В. Новиков\*\*

Северский технологический институт – филиал ФГБОУ «Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ», г. Северск

\*ОАО «Сибирский химический комбинат», г. Северск

\*\*Томский государственный университет

E-mail: sofronov@ssti.ru

Рассмотрена возможность предварительного восстановления U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> водородом перед его фторированием. Исследована кинетика процесса восстановления в неизотермических условиях, рассчитаны кинетические параметры взаимодействия водорода с U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>.

### Ключевые слова:

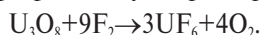
Октаоксид триурана, восстановление водородом, диоксид урана, кинетика восстановления.

### Key words:

Triuranium octaoxide, reduction by hydrogen, uranium dioxide, kinetics of reduction.

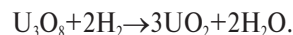
### Введение

Получение гексафторида урана происходит в вертикальных проточных пламенных реакторах путем прямого фторирования октаоксида триурана элементарным фтором по суммарной реакции [1]:



Данный процесс хорошо зарекомендовал себя, является высокопроизводительным, однако, с увеличением стоимости фтора, который получают среднетемпературным электролизом расплава KF·2HF, становится значимой проблема снижения себестоимости гексафторида урана.

Одним из способов снижения затрат, связанных с применением фтора, является предварительное восстановление U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> водородом согласно реакции:



В связи с этим изучение кинетики восстановления октаоксида триурана является актуальной задачей.

### Методика и техника эксперимента

Экспериментальная часть работы выполнена на приборе Chemisorb 2750 (Micromeritics, USA), рис. 1.

Кинетика восстановления U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> исследовалась в неизотермических условиях методом термопрограммированного восстановления. Широкое применение неизотермических методов связано с развитием экспериментальной и компьютерной техники, позволяющей обрабатывать большие массивы данных. Как показано в работе [2], метод термопрограммированного восстановления может быть