

УДК 532.783

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Член-корреспондент АН СССР д. м. чижиков, Ю. В. ЦВЕТКОВ,
Е. К. КАЗЕНАС, В. К. ТАГИРОВ

О ДИССОЦИАЦИИ НИЗШИХ ОКИСЛОВ МАРГАНЦА

Изучение термодинамики равновесия системы марганец — кислород имеет существенное значение для ряда металлургических процессов. Имеющиеся в справочной литературе значения давления диссоциации низших окислов марганца приведены в основном по результатам расчетов (1-3). Экспериментальные данные по давлению кислорода при диссоциации Mn_3O_4 в работе (1) получены для области 1618–1798° К статическим методом, в работе (5) для области 870–1470° К — косвенным методом. Эти величины различаются между собой более чем на два порядка.

Нами проведено исследование состава парогазовой фазы над окисью — закисью и закисью марганца и их давлений диссоциации масс-спектрометрическим методом. Работа выполнялась на масс-спектрометре МХ-1303, переоборудованном для проведения высокотемпературных термодинамических исследований (6).

Для исследования процесса испарения закиси — окиси марганца применялся препарат Mn_3O_4 . Рентгенограмма, снятая с этого препарата, соответствовала составу Mn_3O_4 .

Исследование процесса испарения проводилось в кварцевой эфузионной камере. Начиная с температуры 1270° К в масс-спектре над Mn_3O_4 были обнаружены ионы кислорода, обвязанные своим происхождением процессу ионизации молекул кислорода, появившихся вследствие диссоциации Mn_3O_4 . Изменение температуры в области 1270–1350° К давало воспроизводимые результаты по значению ионного тока кислорода. После изотермической выдержки при температуре около 1300° К, когда ионный ток $I_{O_2^+}$ сравнялся с фоном, остаток зеленого цвета исследовался рентгенографически. Рентгенограмма отвечала составу MnO . Таким образом, масс-спектрометрическое исследование процесса диссоциации в сочетании с рентгеноструктурным анализом продукта реакции позволяет сделать вывод, что диссоциация протекает по схеме



Из достаточно хорошей воспроизводимости температурной зависимости ионного тока кислорода следует, что давление диссоциации Mn_3O_4 зависит только от температуры. Согласно правилам Гиббса, это отвечает механическим смесям двух фаз: закиси — окиси и закиси марганца.

Для теплоты реакции диссоциации из величины ионных токов, согласно II закону термодинамики, получили $\Delta H_f^0 = 109,4$ ккал/моль или $\Delta H_{298}^0 = 111,77$ ккал/моль, а по III закону $\Delta H_t^0 = 112,58$ ккал/моль. По данным (4), $\Delta H_t^0 = 112,4 \pm 1,8$ ккал/моль.

Значения давления кислорода при диссоциации Mn_3O_4 , полученные из соответствующих величин ионных токов кислорода с помощью дифференциальной калибровки по серебру, приведены на рис. 1.

В температурной области 1270–1350° К эти данные можно описать уравнением (давление в мм рт. ст.)

$$\lg P_{O_2} = -\frac{23910}{T} + 15,61.$$

На рис. 1 приведены также экспериментальные (4, 5) и расчетные (1-3) данные других авторов.

Для исследования давления и состава пара над MnO применялась закись марганца, полученная непосредственно в эффиционной камере термическим разложением Mn_3O_4 . Рентгеновским анализом было установлено, что состав препарата соответствует MnO .

В качестве испарительных ячеек были выбраны цилиндрические тигли из окиси алюминия. При исследовании испарения закиси марганца в тем-

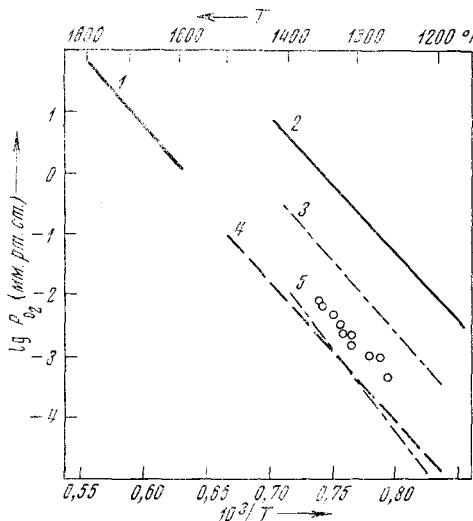


Рис. 1. Давление кислорода при диссоциации Mn_3O_4 : 1, 2, 3, 4 — данные работы соответственно (4, 5, 2, 3). Точки — наши данные

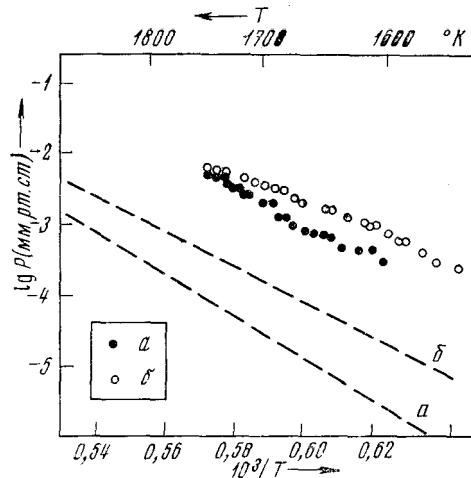


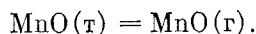
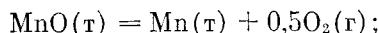
Рис. 2. Давление кислорода и марганца при диссоциации MnO . Точки — наши данные, кривые построены по расчетным данным работы (1): а — кислород, б — марганец

пературной области $1550-1750^\circ\text{K}$ при вакууме $5 \cdot 10^{-7}$ мм рт. ст. в парогазовой фазе над $\text{MnO}(\text{т})$ были обнаружены ионы Mn^+ , O_2^+ , MnO^+ и O^+ .

Ниже приведен относительный масс-спектр насыщенного пара закиси марганца при температуре 1705°K и следующем режиме работы: ускоряющее напряжение 2 кв; ионизирующее напряжение 40 в:

$$I_{\text{Mn}^+} 400; \quad I_{\text{O}_2^+} 74; \quad I_{\text{MnO}^+} 8; \quad I_{\text{O}^+} 5.$$

Можно предположить, что испарение $\text{MnO}(\text{т})$ при $1550-1750^\circ\text{K}$ протекает по схеме:



Незначительная интенсивность ионов MnO^+ и O^+ показывает, что испарение $\text{MnO}(\text{т})$ протекает преимущественно с образованием газообразного марганца и молекулярного кислорода с теплотой $\Delta H_r^\circ = 135$ ккал/моль.

Парциальные давления парогазовых компонент при испарении $\text{MnO}(\text{т})$ были рассчитаны из соответствующих интенсивностей ионных токов с использованием дифференциальной калибровки по серебру.

Результаты приведены на рис. 2. При их обработке были получены уравнения (давление в мм рт. ст.).

$$\lg P_{(\text{Mn})} = -\frac{19410}{T} + 8,96 \quad (1550-1747^\circ \text{K}),$$
$$\lg P_{(\text{O}_2)} = -\frac{24730}{T} + 11,88 \quad (1602-1747^\circ \text{K}).$$

На рис. 2 приведены также расчетные данные из работы ⁽¹⁾.

Институт металлургии им. А. А. Байкова
Академии наук СССР
Москва

Поступило
3 IV 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ И. С. Кулаков, Термическая диссоциация соединений, 1966, стр. 147. ² П. В. Гельд, О. А. Есин, Процессы высокотемпературного восстановления, 1957. ³ Е. Я. Роде, Кислородные соединения марганца, Изд. АН СССР, 1952. ⁴ N. J. Schmahl, D. Hennings, Zs. Phys. Chem., (B.R.D.), 63, № 1-4, 111 (1969). ⁵ Do Quang Kim, V. Wilbert, F. Marion, C. R., C, 262, 9, 756 (1966). ⁶ Е. К. Казенас, Д. М. Чижиков, Ю. В. Цветков, В сборн. Исследование процессов в металлургии цветных и редких металлов, «Наука», 1969, стр. 19.