

УДК 536.722+621.317.321

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

И. Б. БАРАТАШВИЛИ, А. А. НАДИРАДЗЕ, И. А. МАХАРАДЗЕ,
Л. А. ШВАРЦМАН

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ФОСФИДА МАРГАНЦА — Mn_2P

(Представлено академиком Г. В. Курдюмовым 21 V 1975)

Для изыскания методов дефосфорации марганцевых расплавов большое значение имеет знание термодинамических свойств фосфидов марганца. Однако имеющиеся данные ограничены; известны энтальпии образования лишь двух фосфидов: MnP ; $\Delta H_{298} = -23,0 \pm 0,8$ ккал ^(1, 2) и MnP_3 , $\Delta H_{298} = -45 \pm 0,5$ ккал ⁽²⁾. Согласно диаграмме состояния из всех соединений, образующихся в системе $Mn-P$ ⁽³⁾, самым стойким при высоких температурах является Mn_2P . Следовательно, определение термодинамических характеристик этого соединения особенно важно для дальнейшего изучения процессов дефосфорации марганцевых расплавов.

Данные ряда работ ⁽⁴⁻⁸⁾ показали, что для исследования термодинамических свойств, и в частности определения свободной энергии образования такого класса соединений, как карбиды, бориды, фосфиды и др., успешно может быть применен метод э.д.с. с твердым фтористым электролитом, имеющим ионную проводимость. Для исследования фосфидов общий вид гальванического элемента должен быть следующим:



где $x > y$, а MeF_n — фторид, равновесный с Me (электрод сравнения) или с содержащими его фосфидами. Для составления электрохимической ячейки исследуемый электрод должен содержать два соседних по диаграмме состояния соединения.

Ввиду того что Mn_2P со стороны высокого содержания фосфора сосуществует с MnP , то в состав исследуемого электрода, кроме MnP , должны быть введены Mn_2P и MnP . С этой целью были синтезированы указанные фосфиды марганца.

Материалами для синтеза служили возогнанный в вакууме металлический марганец, который по данным спектрального анализа содержал 0,1% примесей, и красный фосфор, отмытый горячей водой от примесей и окислов. MnP был получен прямым синтезом. Порошки марганца и фосфора тщательно перемешивались и брикетировались. Во избежание взаимодействия с кварцем ⁽⁹⁾ брикеты непосредственно помещались в тигель из окиси бериллия, а затем в кварцевую ампулу. Состав брикетов соответствовал Mn_2P с некоторым избытком фосфора. Ампула откачивалась до разрежения 10^{-4} мм рт. ст., запаивалась и нагревалась в печи до $950^\circ C$. При этой температуре образцы выдерживались в течение 20 час. Ввиду того что элементарный фосфор характеризуется высоким давлением пара (несколько атмосфер при $400^\circ C$), нагрев ампулы с брикетами до заданной температуры проводился очень медленно с выдержкой при 300, 400, 500, 600 и $700^\circ C$ по три часа.

Получение MnP прямым синтезом оказалось затрудненным. Поэтому предварительно была выплавлена высокофосфористая лигатура марганца. В атмосфере гелия, в тиглях из окиси бериллия, плавился марганец индукционным нагревом и в процессе плавки в жидкий металл добавлялись зер-

на фосфора. Порошок высокофосфористого марганцевого сплава смешивался с красным фосфором в пропорции, соответствующей стехиометрии Mn_2P . В дальнейшем синтез монофосфида проводился аналогично Mn_2P . Разницей, что в этом случае образцы выдерживались при $750^\circ C$ в течение 50 час.

По данным химического анализа, содержание элементов в синтезированных препаратах составляло: Mn_2P 77,55% Mn, 22,45% P (по стехиометрии 78,00 и 22,00 соответственно); MnP 64,06% Mn и 35,94% P (по стехиометрии 63,21 и 36,79 соответственно). Из порошков полученных фосфидов, металлического марганца и фторида марганца готовились брикетированием исследуемый электрод (механическая смесь MnF_2 , Mn_2P , MnP) и электрод сравнения (механическая смесь Mn, MnF_2). Для установления внутреннего равновесия электроды подвергались предварительной прокалке в вакууме при $800^\circ C$ в течение 150–200 час. Существование перечисленных фосфидов в прокаленных образцах было проверено рентгеноструктурным анализом. Таким образом, в интервале температур 851–1067° K были измерены значения э.д.с. ячейки

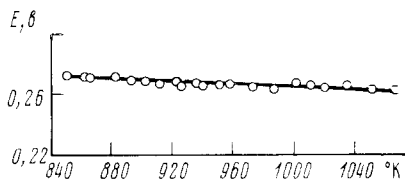


Рис. 1

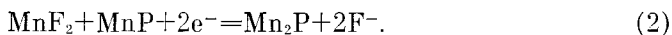


Ввиду того что материалы электродов сильно взаимодействуют с платиной, в наших опытах таблетки электродов были зажаты между танталовыми пластинками. Токоотводом тоже служила танталовая проволока $d=0,5$ мм. В остальном, конструкция прибора и методика проведения опытов были аналогичными описанным в работах (⁴, ¹⁰). Температурные пределы экспериментов были обусловлены свойствами исследуемой системы. Верхняя допустимая температура опыта ограничена процессами, протекающими на поверхности раздела электрод — электролит, а нижняя — скоростью процесса. В указанном интервале температур работа ячейки была достаточно воспроизводимой; устойчивые значения э.д.с. достигались за несколько часов с небольшим разбросом точек, полученных при повышении и понижении температуры (рис. 1).

В исследуемой ячейке протекают следующие реакции: у электрода сравнения



а в фосфидной части



Суммируя (1) и (2), получаем токообразующую реакцию ячейки 1:



При активности марганца, равной единице, измеренные значения э.д.с. непосредственно дают ΔG_T для реакции (3).

Экспериментальные данные были обработаны методом наименьших квадратов и описываются уравнением

$$E(\pm 0,0022) = 0,2994(\pm 0,0019) - 3,47(\pm 0,3) \cdot 10^{-5} T,$$

откуда для реакции (3) получаем:

$$\Delta G(\pm 102) \text{ кал} = -13812(\pm 88) + 1,6(\pm 0,14) T \text{ } 851-1067^\circ K,$$

$$\Delta H_{950} = -13\,800(\pm 100) \text{ кал.}$$

$$\Delta S_{950} = -1,6(\pm 0,15) \text{ кал/град} \cdot \text{моль.}$$

Далее, используя данные по теплоемкости MnP и Mn_2P (¹¹), а также Mn (¹²) для той же реакции (3) получаем:

$$\Delta H_{298} = -13\,000 (\pm 100) \text{ кал},$$

$$\Delta S_{298} = -1,3 (\pm 0,15) \text{ кал/град} \cdot \text{моль},$$

$$\Delta G_{298} = -12\,600 (\pm 150) \text{ кал},$$

а на основании данных по теплотам образования MnP ⁽¹⁾ и перехода $\text{P}_6 \rightarrow \text{P}_{\text{кр}}$ для реакций



соответственно находим:

$$\Delta H_{298}^{(4)} = -36\,000 (\pm 900) \text{ кал},$$

$$\Delta H_{298}^{(5)} = -40\,400 (\pm 900) \text{ кал}.$$

Полученные значения ΔH_{298} образования Mn_2P из элементов показывают, что это соединение является одним из прочных в системе $\text{Mn}-\text{P}$.

К сожалению, из-за отсутствия данных по энтропии MnP не удалось рассчитать S_{298} Mn_2P и вывести уравнение температурной зависимости изменения ΔG_T для образования Mn_2P из элементов.

Институт металлургии
Академии наук ГрузССР
Тбилиси

Поступило
13 V 1975

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ С. А. Щукарев, Н. М. Морозова, Т. А. Столярова, ЖОХ, т. 31, в. 7, 1773 (1961).
² Термические константы веществ, т. 7, ч. 1, М., 1974. ³ М. Хансен, К. Андерко, Структура двойных сплавов, т. 2, М., 1974. ⁴ К. Kikkola, C. Wagner, J. Electrochem. Soc., v. 104, № 6, 379 (1957). ⁵ Т. И. Резухина, ЖФХ, т. 46, № 6, 1565 (1972).
⁶ F. Moattar, J. Anderson, Trans. Farad. Soc., v. 67, № 8, 2303 (1971). ⁷ S. Aronson, A. Auskern, Proc. Symp. Thermodynamics, Vienna, v. 1, 165 (1965). ⁸ K. Gingerich, S. Aronson, J. Phys. Chem., v. 70, № 8, 2517 (1966). ⁹ S. Runqvist, Acta chem. Scand., v. 16, № 2, 287 (1962). ¹⁰ Т. Н. Резухина, В. И. Лаврентьев и др., ЖФХ, т. 35, № 6, 1367 (1961). ¹¹ И. А. Махарадзе, И. Б. Бараташвили и др., Неорганические материалы, № 11, № 4 (1975). ¹² K. Kelley, USA Bureau of Mines Bull. 584, Washington, 1960.