

УДК 543.573, 544.032.4, 546.712-31

DOI: 10.17072/2223-1838-2017-2-152-158

Р.Т. Ергалиев<sup>1</sup>, В.С. Корзанов<sup>2</sup>, М.П. Красновских<sup>2</sup>, А.А. Луцников<sup>2</sup>

<sup>1</sup>ООО «МИП "Лаборатория базальтового стекла"», Пермь, Россия

<sup>2</sup>Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия

### ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМОЛИЗА АЦЕТАТА, ОКСАЛАТА, ФОРМИАТА И ДИОКСИДА МАРГАНЦА

*Исследование термического поведения ацетата, оксалата, формиата и диоксида марганца проведено методом дифференциальной сканирующей калориметрии, совмещенной с термогравиметрическим анализом. Полученные термограммы дают представление о пределах термической устойчивости соединений марганца, позволяют разделить стадии их разложения и указывают на то, что конечным продуктом термолитиза диоксида марганца является смешанный оксид  $Mn_3O_4$ , а в остальных случаях – оксид марганца (II). На основании термогравиметрических данных предложены схемы термолитиза исследуемых соединений.*

**Ключевые слова:** термогравиметрия; термолитиз солей карбоновых кислот

R.T. Ergaliyev, V.S. Korzanov, M.P. Krasnovskikh, A. A. Lushchykov

<sup>1</sup> LLC «MIP "Laboratory of basalt glass"», Perm, Russia

<sup>2</sup>Perm State University, Perm, Russia

### THE STUDY OF THE THERMOLYSIS OF MANGANESE ACETATE, OXALATE, FORMATE AND DIOXIDE

*The study of the thermal behavior of acetate, oxalate, formate and manganese dioxide conducted using differential scanning calorimetry combined with thermogravimetric analysis. Obtained images give an idea of the range of thermal stability of manganese compounds were used to distinguish the stage of decomposition and indicate that the final product of the thermolysis of manganese dioxide is mixed oxide  $Mn_3O_4$  and in other cases, manganese oxide (II). On the basis of thermogravimetric data of the proposed scheme of thermal decomposition of the studied compounds.*

**Keywords:** thermogravimetry; thermolysis of salts of carboxylic acids

Проводимая США и странами Европы в отношении Российской Федерации, так называемая «санкционная экономическая политика» привела к введению в ряде отраслей промышленности импортозамещения. Это коснулось и труб большого диаметра, необходимых для строительства газо- и нефтепроводов. Главным поставщиком этого вида продукции на российский рынок до недавнего времени была Германия. Однако сокращение экономического сотрудничества с Евросоюзом привело к неизбежности создания собственного производства. В настоящее время процесс производства труб предполагает метод сваривания автоматической дуговой сваркой под слоем флюса. К используемым в процессе сварки флюсам предъявляются требования, одним из которых является присутствие в составе добавок, улучшающих качество (прочность, коррозионную устойчивость) сварного шва, за счет выведения из состава металла и связывания в шлак кислорода, углерода, серы, фосфора и других элементов. Часто для этой цели используется марганцевая руда [1]. Обязательное присутствие

в составе флюса оксида марганца (II) [2], указывает на возможность использования других соединений марганца, проявляющих, помимо раскисляющей способности, другие полезные свойства.

Высокие температуры эксплуатации флюсов обусловили интерес к исследованию термического поведения соединений марганца.

В качестве объектов исследования были выбраны следующие соединения марганца: диоксид, оксалат, формиат и ацетат. Исследование проводилось на приборе синхронного термического анализа STA 449 F1, производства NETZSCH в атмосфере аргона, в тиглях, выполненных из корунда. Скорость нагревания исследуемых образцов составляла 5°/мин.

Несомненный интерес представляет термическое поведение диоксида марганца  $MnO_2$  (рис. 1), который является основным минеральным составляющим марганцевой руды, известным под названием *пиролюзит*.

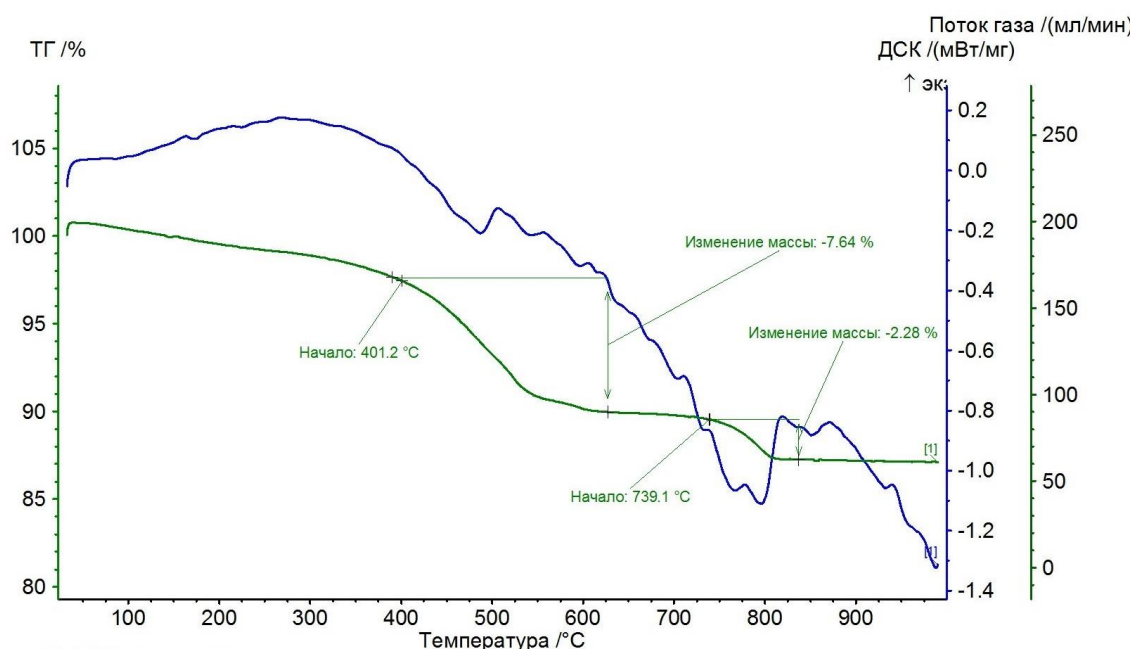


Рис. 1. Термограмма диоксида марганца  $MnO_2$

Начальный участок термограммы  $MnO_2$  отражает постепенное снижение массы исследуемого образца, начиная с момента его нагревания. При  $401,2^\circ C$  скорость потери массы существенно возрастает, достигая максимума около  $500^\circ C$ . Стабилизация массы после первой стадии разложения происходит при  $620^\circ C$ . Потеря массы образца при этом составляет  $7,64\%$ . По литературным данным [3], при нагревании выше  $530^\circ C$   $MnO_2$  переходит в  $Mn_2O_3$ , по уравнению



Рассчитанное изменение массы составляет  $9,2\%$ , что согласуется с практической потерей массы, которая с начала эксперимента составляет около  $10\%$ . Приводимое в справочнике значение температуры разложения подтверждается регистрируемыми на первой стадии данными.

Вторая стадия потери массы наблюдается в диапазоне температур  $739-810^\circ C$  и соответствует превращению  $6Mn_2O_3 \rightarrow 4Mn_3O_4 + O_2$ .

Справочное значение перехода  $940^\circ C$  существенно превышает регистрируемые температуры. Практическая потеря массы  $2,28\%$  несколько

меньше теоретической –  $3,07\%$ . Дальнейшее нагревание до  $1000^\circ C$  не влияет на термогравиметрические показатели образца.

Образцы оксалата, формиата и ацетата марганца были получены по методикам, отличным от предлагаемых в патентных источниках [4, 5, 6]. Оксалат – по обменной реакции между хлоридом марганца (II) и оксалатом аммония, с последующим тщательным промыванием продукта и высушиванием в течение суток при  $60^\circ C$ . Формиат и ацетат – взаимодействием гидрокарбоната марганца (II) с муравьиной и уксусной кислотами, удалением избытка кислот и последующим высушиванием солей при  $60^\circ C$  в течение суток.

Результаты синхронного термического анализа оксалата марганца (рис. 2) показывают, что в диапазоне температур  $106,5-150^\circ C$  происходит потеря массы исследуемого образца на  $13,21\%$  (теоретическое –  $11,2\%$ ) за счет удаления кристаллизационной воды:

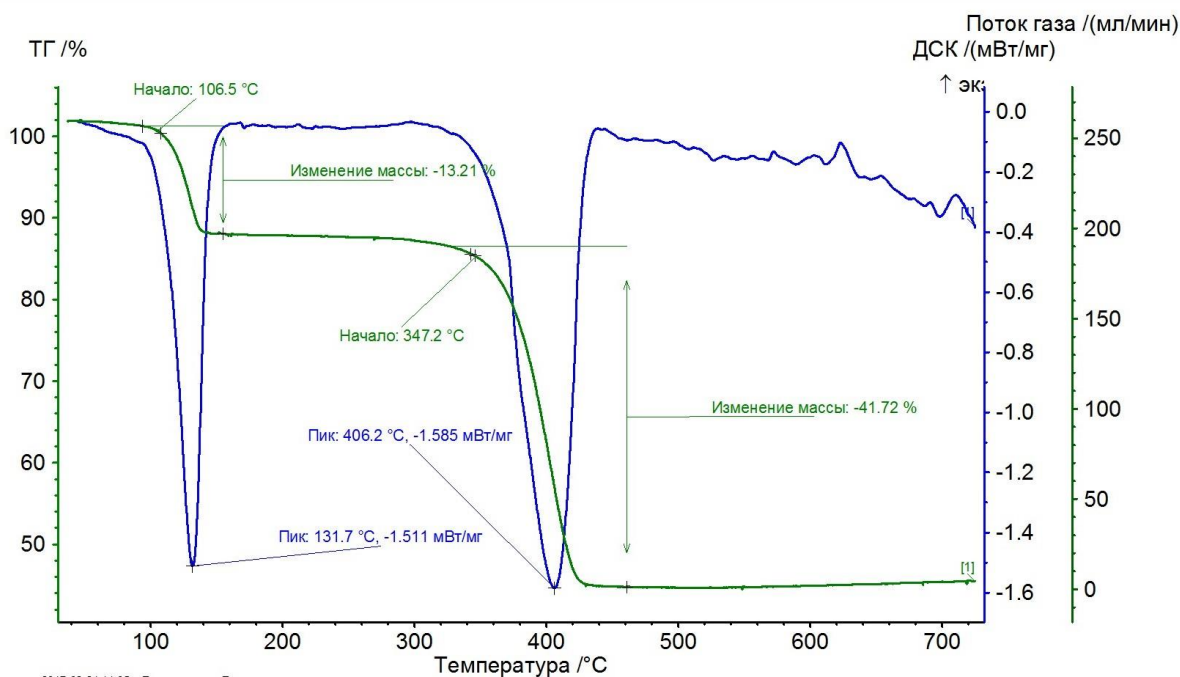
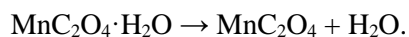


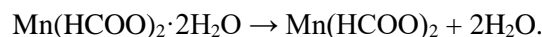
Рис. 2. Термограмма оксалата марганца  $MnC_2O_4 \cdot H_2O$

Выше 300°C наблюдается снижение массы, которая при 340–430°C снижается на 41,72 % (теоретическая потеря – 44,08 %). Расчет показывает, что наиболее вероятной является схема разложения



Молярная масса остатка, на долю которого приходится 45,07 %, при  $M(\text{MnC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}) = 161$  г/моль составляет 72,56 г/моль, что приближается к  $M(\text{MnO}) = 71$  г/моль. Таким образом, термическая диссоциация оксалата марганца завершается образованием оксида марганца (II).

На рис. 3 представлены результаты исследования термического поведения формиата марганца (II). Характер разложения формиата во многом совпадает с разложением оксалата. Отличие заключается в содержании большего количества кристаллизационной воды – 19,34 % (теоретически – 18,85 %), удаляющейся при 100–150°C по схеме



На второй стадии при 320–380°C разлагается формиат

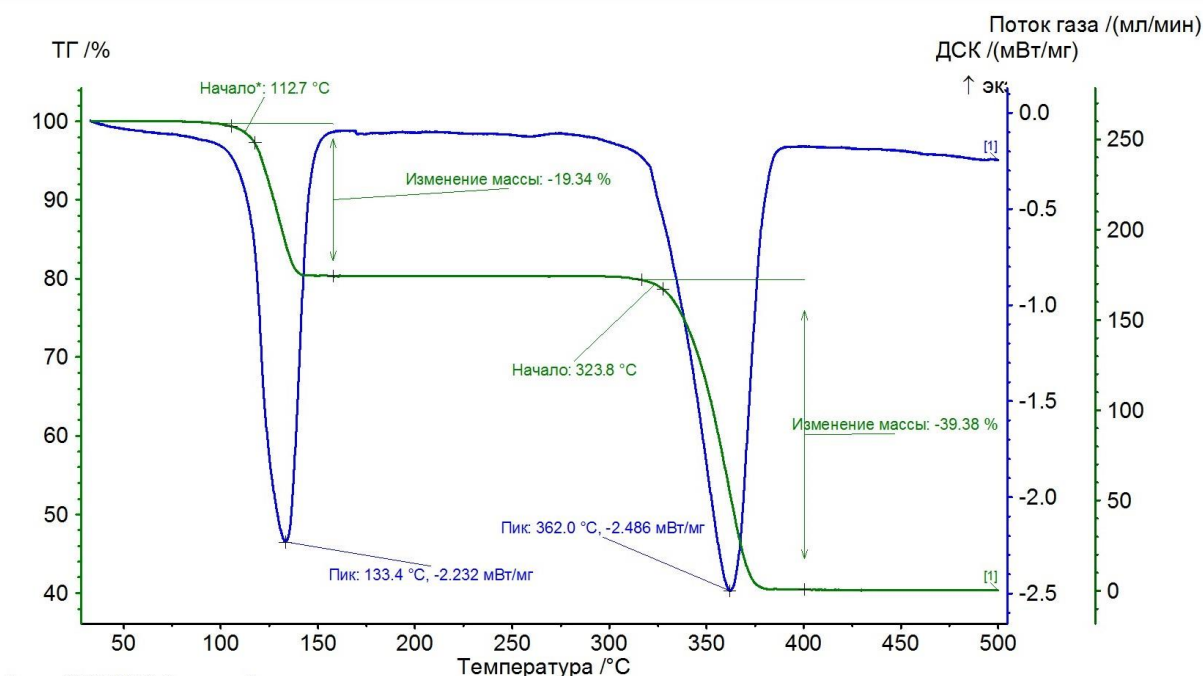
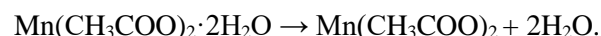


Рис. 3. Термограмма формиата марганца  $\text{Mn}(\text{HCOO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Схема разложения формиата подтверждается расчетом. Сопоставление практической потери массы 39,38 % с теоретической – 38,74 % указывает на то, что конечным продуктом термической диссоциации формиата является оксид  $\text{MnO}$ .

Термолиз ацетата марганца повторяет поведение предыдущих солей (рис. 4). Но в отличие от рассмотренных соединений на термограмме ацетата более отчетливо разделены эндотерми-

ческие эффекты удаления воды на первой стадии (убыль массы – 14,27 % (практическая) и 17,22 % – теоретическая) при 70–115°C, что позволяет представить ее в виде



На второй стадии при 290–340°C наличие двух близких эндотермических пиков (при 316,4 и 321,9°C) указывает на более сложный, чем у других солей, характер диссоциации ацетата марганца. Практическая потеря массы – 47,2 %

(теоретическая – 48,8 %) подтверждает, что и в этом случае остаточным продуктом является оксид марганца (II), а его разложение, предположи-

тельно, протекает с отщеплением ангидрида уксусной кислоты:

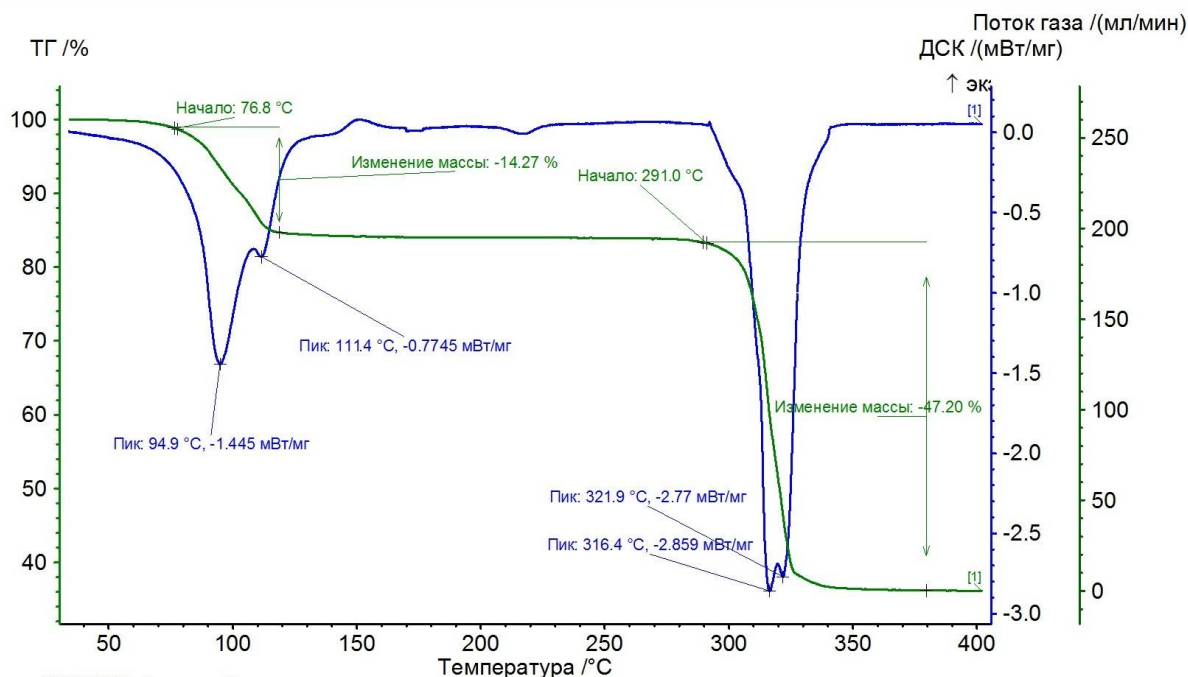
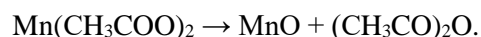


Рис. 4. Термограмма ацетата марганца  $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

В отличие от соответствующих солей, следующих за марганцем в периодической системе элементов [7, 8], в данном случае порошок металла не образуется.

Исследование термического поведения представленных соединений марганца позволяет сделать следующие выводы:

- 1) конечным продуктом термолиза оксида  $\text{MnO}_2$  является смешанный оксид  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ ;
- 2) удаление воды на первой стадии термолиза солей подтверждает, что полученные по

представленным методикам соли являются кристаллогидратами;

- 3) конечным продуктом разложения солей является оксид марганца (II);
- 4) термическая диссоциация ацетата, в отличие от других солей, обладает более сложным характером и требует дополнительного исследования;
- 5) предположение о возможности образования ангидрида уксусной кислоты при термолизе ацетата также требует подтверждения.

### Библиографический список

1. Дальский А.М., Барсукова Т.М., Бухаркин Л.Н. Технология конструкционных материалов: учебник для студентов машиностроительных специальностей вузов М.: Машиностроение, 2004. 512 с.
2. ГОСТ 9087-81. Флюсы сварочные плавленые. Технические условия. Введ. 1982-01-01. Минск: ИПК Издательство стандартов, 1981.
3. Лидин Р.А., Андреева Л.Л., Молочко В.А. Константы неорганических веществ: справочник. М.: Дрофа, 2006. 685 с.

4. Пат. РФ № 2359956. Способ получения оксалата марганца (II) / Иванов А.М., Пожидаева С.Д., Маякова Т.А., заявитель и патентообладатель Курский государственный технический университет. Оpubл. 27.06.2009.
5. Пат. РФ № 2316536. Способ получения формиата марганца (II) / Пожидаева С.Д., Иванов А.М., заявитель и патентообладатель Курский государственный технический университет. Оpubл. 10.02.2008.
6. Пат. РФ № 2294921. Способ получения ацетата марганца (II) / Иванов А.М., Пожидаева С.Д., заявитель и патентообладатель Курский государственный технический университет. Оpubл. 10.03.2007.
7. Корзанов В.С., Семенов В.И., Чернышев А.Р. Получение порошков меди, никеля и кобальта термическим разложением солей карбоновых кислот // Химия, технология и промышленная экология неорганических материалов. Пермь, 2003. Вып. 6. С. 109–115.
8. Пивоваров Д.А., Голубчикова Ю.Ю., Ильин А.П. Получение порошков металлов и их оксидов термическим разложением оксалатов Cu, Ni, Co // Известия Томского политехнического университета. 2012. Т. 321, № 3. С. 11–16.
- ing fluxes. Technical conditions], Minsk, Standards Publishing House.
3. Lidin, R.A., Andreyeva, L.L., and Molochko, V.A. *Konstanty neorganicheskikh veshchestv: spravochnik* [Constants of inorganic substances: handbook]. (2006) Moscow, Drofa. (In Russ.).
4. Ivanov, A.M., Pozhidaeva, S.D. and Mayakova, T.A., Kursk State Technical University (2009), *Sposob polucheniya oksalata margantsa (II)* [Process for preparation of manganese (II) oxalate], Moscow, RU, Pat. 2359956.
5. Pozhidaeva, S.D., and Ivanov, A.M. Kursk State Technical University (2008), *Sposob polucheniya formiata margantsa (II)* [Process for preparation of manganese (II) formate], Moscow, RU, Pat. 2316536.
6. Ivanov, A.M. and Pozhidaeva, S.D., Kursk State Technical University (2007), *Sposob polucheniya atsetata margantsa (II)* [Process for preparation of manganese (II) acetate], Moscow, RU, Pat. 2294921.
7. Korzanov, V.S., Semenov, V.I. and Chernyshev, A.R. (2003) "Preparation of powders of copper, nickel and cobalt by thermal decomposition of salts of carboxylic acids", *Chemistry, technology and industrial ecology of inorganic materials*, no. 6, pp. 109–115. (In Russ.).
8. Pivovarov, D.A., Golubchikova, Yu.Yu. and Ilyin, A.P. (2012), "Preparation of powders of metals and their oxides by thermal decomposition of Cu, Ni, Co oxalates", *Bulletin of Tomsk Polytechnic University*, Vol. 321, no. 3, pp. 11–16. (In Russ.).

### References

1. Dal'skiy, A.M., Barsukova, T.M., and Bukharkin, L.N. *Tekhnologiya konstruktsionnykh materialov: Uchebnik dlya studentov mashinostroyitel'nykh spetsial'nostey vuzov* [Technology of constructional materials: Textbook for students of machine-building specialties of universities]. (2004) Moscow, Mashinostroyeniye. (In Russ.).
2. USSR State Committee for Standards (1981) *GOST 9087-81. Flyusy svarochnyye plavlenyye. Tekhnicheskiye usloviya* [GOST 9087-81. Weld-

### Об авторах

Ергалиев Рауль Таскалиевич  
директор  
ООО «МИП "Лаборатория базальтового стекла"»,  
614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15  
ckk54@mail.ru

Корзанов Вячеслав Сергеевич  
кандидат химических наук, доцент  
кафедра неорганической химии, химической тех-  
нологии и техносферной безопасности  
Пермский государственный национальный ис-  
следовательский университет  
614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15  
KOR494@yandex.ru

Красновских Марина Павловна  
инженер лаборатории термического анализа  
кафедра неорганической химии, химической  
технологии и техносферной безопасности  
Пермский государственный национальный ис-  
следовательский университет  
614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15  
krasnovskih@yandex.ru

Лушиков Александр Алексеевич  
студент  
Пермский государственный национальный ис-  
следовательский университет  
614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15  
endamiliden@gmail.com

### About the authors

Ergaliev Raul Taskaliyevich  
Director  
LLC «MIP "Laboratory of basalt glass"»  
614990, Bukireva st., 15, Perm, Russia  
ckk54@mail.ru

Korzanov Vyacheslav Sergeevich  
Candidate of chemical sciences, associate professor  
Department of Inorganic Chemistry, Chemical Tech-  
nology and Technosphere Security  
Perm State National Research University  
614990, Bukireva st., 15, Perm, Russia  
KOR494@yandex.ru

Krasnovsky Marina Pavlovna  
Engineer of thermal analysis laboratory  
Department of Inorganic Chemistry, Chemical Tech-  
nology and Technosphere Security  
Perm State National Research University  
614990, Bukireva st., 15, Perm, Russia  
krasnovskih@yandex.ru

Alexander Lushchikov  
student  
Perm State National Research University  
614990, Bukireva st., 15, Perm, Russia  
Endamiliden@gmail.com

### Информация для цитирования

*Ергалиев Р.Т., Корзанов В.С., Красновских М.П., Лушиков А.А.* Исследование термолита ацетата, оксалата, формиата и диоксида марганца // Вестник Пермского университета. Серия «Химия». 2017. Т. 7. Вып. 2. С. 152–158. DOI: 10.17072/2223-1838-2017-2-152-158.

*Yergaliyev R.T., Korzanov V.S., Krasnovskikh M.P., Lushchikov A.A.* Issledovaniye termoliza atsetata, oksalata, formiata i dioksida margantsa [The study of the thermolysis of manganese acetate, oxalate, formate and dioxide] // Vestnik Permskogo universiteta. Seriya «Khimiya» = Bulletin of Perm University. Chemistry. 2017. Vol. 7. № 2. P. 152–158. (in Russ.). DOI: 10.17072/2223-1838-2017-2-152–158.