

Московский государственный машиностроительный университет (МАМИ)

На правах рукописи

Годунов Евгений Борисович

**Влияние стехиометрического состава оксидов
марганца на скорость взаимодействия с
сернокислыми растворами, содержащими
щавелевую и лимонную кислоты**

02.00.04 — Физическая химия

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
доктор химических наук,
профессор И. Г. Горичев

Москва – 2014

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение.....	5
ГЛАВА 1. Физико-химические свойства оксидов марганца (литературный обзор).....	12
1.1. Оксиды марганца: строение и химические свойства	12
1.2. Методы получения оксидов марганца	22
1.3. Фазовые диаграммы системы марганец — кислород	23
1.4. Взаимодействие оксидов марганца с растворами электролитов.....	29
1.5. Электрохимические характеристики оксидов марганца (фазовые диаграммы $E-pH$)	54
1.6. Выбор направления исследований. Выводы по литературному обзору.	57
ГЛАВА 2. Объекты и методы кинетических, кислотно-основных, электрохимических и адсорбционных закономерностей на границе оксид/электролит.....	60
2.1. Методы синтеза оксидов марганца и методы их идентификации	60
2.2. Методы синтеза комплексных соединений.....	70
2.3. Методы определения размера и распределения частиц.....	72
2.4. Характеристика реагентов используемых для проведения исследований	73
2.5. Кинетические методы исследования взаимодействия оксидов марганца с сернокислыми растворами	76
2.6. Методы обработки кинетических данных.....	94

ГЛАВА 3. Влияние стехиометрического и нестехиометрического состава оксида марганца на термодинамические, электрохимические и кинетические параметры 97

3.1. Влияние стехиометрического и нестехиометрического состава оксида марганца на термодинамические параметры.	97
3.2. Влияние стехиометрического состава оксидов марганца (MnO , Mn_3O_4 , Mn_2O_3 , MnO_2) на кинетические процессы взаимодействия с растворами серной кислоты разных концентраций.....	113
3.3. Результаты экспериментального исследования и особенности кинетики взаимодействия Mn_2O_3 и Mn_3O_4 с разбавленными растворами серной кислоты.....	126
3.4. Изменение поверхностного состава оксида марганца (III) при взаимодействии с разбавленной серной кислотой	130
3.5. Особенности кинетики взаимодействия оксидов марганца с растворами серной кислоты в широком диапазоне концентраций.	132
Выводы по главе 3.....	133

ГЛАВА 4. Поиск природы лимитирующей стадии растворения оксидов марганца в растворах серной кислоты..... 134

4.1. Экспериментальные данные кислотно-основных равновесий на границе оксид/электролит и результаты расчета констант кислотно-основного равновесия из данных потенциометрического титрования.	134
4.2. Исследование природы лимитирующей стадии растворения электрохимическими методами.....	144
4.3. Моделирование механизма процесса растворения оксидов марганца в растворах серной кислоты разных концентраций.	151
Выводы по главе 4.....	154

ГЛАВА 5. Экспериментальное изучение и моделирование механизма растворения оксида марганца (IV) в сернокислых растворах, содержащих органические восстановители (щавелевую и лимонную кислоты).....	156
5.1. Изучение влияния добавок щавелевой кислоты.....	156
5.2. Изучение влияния добавок лимонной кислоты	181
Выводы по главе 5.....	193
Основные выводы.....	196
Список литературы	198

Введение

В Российской Федерации марганец считается дефицитным сырьевым ресурсом, несмотря на то, что оксид марганца (IV) широко используется в марганецсодержащих химических источниках тока (МХИТ) и производится в больших количествах из привозного сырья, что приводит к увеличению содержания марганца в составе бытовых отходов в виде отработанных МХИТ и является реальным фактором загрязнения природной среды.

Проблемы сбора и утилизации отработанных МХИТ в России, в настоящее время, практически не решены. Отработанные МХИТ захораниваются на полигонах твердых бытовых отходов (ТБО). Квалифицированный сбор и безопасная переработка отработанных МХИТ позволяет решить указанную проблему и улучшить обеспечение основным сырьем отечественных производителей МХИТ, уменьшить вредное воздействие на окружающую среду.

Существует достаточно много технологических схем переработки отработанных МХИТ с последующим получением цинка и электролитического диоксида марганца. Наиболее эффективные из известных способов предполагают большие энергозатраты на обжиг, магнитную сепарацию и электролитические процессы, а также многостадийность процесса переработки и сложную технологическую схему процесса (наличие большого количества оборудования). Для устранения имеющихся недостатков и подбора оптимальных схем переработки МХИТ необходимо детальное изучение процессов растворения оксидов марганца разного стехиометрического состава в кислых средах, содержащих органические кислоты (лимонную, щавелевую).

В настоящее время не известны механизмы растворения оксидов марганца в сернокислых растворах, содержащие органические кислоты (щавелевую, лимонную) и не определена природа лимитирующей стадии. Необходим поиск оптимальных параметров растворения (концентрации

кислоты, температуры, величины рН раствора) для оксидов марганца разного стехиометрического состава, позволяющие выщелачивать марганец.

Свойства химических соединений определяются составом (стехиометрическим и нестехиометрическим*), то есть отношением O/Mn в оксиде, который в зависимости от условий приготовления и проведения химических реакций может различаться в широких пределах [1].

Одним из новых и перспективных методов комплексной утилизации МХИТ является метод выщелачивания, который основан на использовании растворов серной кислоты, содержащими добавки карбоновых кислот.

Для устранения имеющихся недостатков и подбора оптимальных схем переработки МХИТ необходимо детальное изучение процессов растворения оксидов марганца разного стехиометрического состава в кислых средах, содержащих карбоновые кислоты (лимонную, щавелевую).

Подбор условия для растворения оксидов марганца в минеральных кислотах является сложной задачей из-за разнообразия их стехиометрического состава и поведения в растворах электролитов.

Изучение влияния стехиометрического состава оксида марганца на кинетические свойства и механизм выщелачивания марганца из оксидно-марганцевых руд и отработанных ХИТ марганцево-цинковой системы, природы лимитирующей стадии растворения оксидов марганца и факторов, на нее влияющих. Изучение вышеперечисленных факторов позволит оптимизировать технологические процессы выщелачивания марганца с использованием восстановителей из оксидно-марганцевых руд и отработанных ХИТ марганцево-цинковой системы. Для изучения отдельных стадий взаимодействия оксидов марганца в сернокислых растворах, содержащих добавки органических (карбоновых) кислот, целесообразно использовать представления из гетерогенной, электрохимической и химической кинетики.

* Нестехиометрия возникает при синтезе из-за неодинакового количества атомов компонентов, переходящих в кристалл из раствора (расплава или пара) при осуществлении синтеза.

Результаты систематических исследований по изучению выщелачивания марганца сернокислыми растворами, содержащими органические кислоты, позволили бы количественно описать процессы растворения оксидов марганца, в сернокислых растворах, содержащими в качестве восстановителей органические кислоты и увеличить скорость взаимодействия оксидов марганца с растворами серной кислоты, содержащими добавки органических кислот.

В отечественной и зарубежной литературе содержится недостаточно экспериментальных данных по влиянию восстановителей на скорость процесса выщелачивания оксидов марганца (MnO , Mn_3O_4 , Mn_2O_3 , MnO_2).

Диссертационная работа посвящена исследованию влияния стехиометрического и нестехиометрического состава оксидов марганца на термодинамические, электрохимические и кинетические процессы взаимодействия оксидов марганца (MnO , Mn_3O_4 , Mn_2O_3 , MnO_2) с сернокислыми растворами при переработке и комплексной утилизации отработанных ХИТ марганцево-цинковой системы, а также оксидно-марганцевой руды.

Цель работы — изучить влияние стехиометрического и нестехиометрического состава оксидов марганца на кинетические параметры выщелачивания ионов марганца растворами серной кислоты, содержащими добавки органических кислот (щавелевой, лимонной) и предложить оптимальные технологические условия выщелачивания марганца из отработанных МХИТ и обедненных оксидно-марганцевых руд.

Для достижения цели были поставлены **задачи**:

1. Исследовать особенности взаимодействия оксидов марганца разного стехиометрического состава с сернокислыми растворами, содержащими добавки восстановителей (карбоновых кислот).
2. Установить взаимосвязь между составом (стехиометрическим и нестехиометрическим), кислотно-основными свойствами оксидов марганца и кинетикой их взаимодействия с растворами серной

кислоты, содержащими в качестве восстановителей карбоновые кислоты (щавелевую и лимонную).

3. Определить механизмы растворения оксидов марганца в сернокислых растворах, содержащих восстановители — карбоновые кислоты (щавелевую и лимонную), на основе кислотно-основной модели.

Научная новизна работы

1. Экспериментально выявлены кинетические закономерности позволившие установить, что присутствие щавелевой и лимонной кислот в сернокислых растворах значительно увеличивает скорость процесса растворения путем изменения потенциала двойного электрического слоя и концентрации ионов водорода.
2. Найдено, что в процессе растворения оксиды марганца изменяют свой состав, до состава с минимальным значением потенциала на границе раздела оксид марганца/раствор для полного растворения.
3. Выведена взаимосвязь между стехиометрическим и нестехиометрическим составом (x) и термодинамикой (ΔG) образования оксидов марганца (MnO , Mn_3O_4 , Mn_2O_3 , MnO_2) из простых веществ и электрохимическим ($E_{Ox/Red}$) потенциалом на границе оксид/раствор.
4. Разработаны и предложены механизмы растворения оксидов марганца в сернокислых растворах на основе их кислотно-основных свойств, адсорбции ионов водорода и органических кислот на оксидах марганца в растворах серной кислоты, позволившие установить, что скорость растворения определяется электрохимическими характеристиками процесса перехода ионов марганца (II) в раствор.
5. Разработаны и предложены оптимальные условия выщелачивания оксидно-марганцевого сырья на основе кинетических и электрохимических результатов при разных значениях величины рН раствора и потенциалах на границе оксид/электролит.

Практическая значимость

1. Разработан и предложен механизм растворения оксидов марганца из отработанных МХИТ и обедненных оксидно-марганцевых руд, позволивший улучшить технологические режимы переработки отработанных МХИТ.
2. Предложены оптимальные параметры процесса выщелачивания марганца из оксидно-марганцевых руд и отработанных МХИТ в смесях серной и щавелевой кислот ($C(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 0.005 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$, $C(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0.2 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$, $T = 353 \text{ К}$, $\text{pH } 1.6 \pm 0.1$); серной и лимонной кислот ($C(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7) = 0.8 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$, $C(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0.2 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$, $T = 353 \text{ К}$, $\text{pH } 2.4 \pm 0.1$).

Новизна разработки подтверждена выдачей патента на изобретение «Способ переработки отработанных химических источников тока марганцевоцинковой системы для комплексной утилизации» (Пат. № 2431690 РФ).

Положения, выносимые на защиту

1. Влияние стехиометрического и нестехиометрического состава оксидов марганца на термодинамические, электрохимические параметры, кинетические закономерности сернокислотного растворения.
2. Результаты экспериментального изучения влияния концентрации серной кислоты, температуры, величины pH и потенциала на границе оксид/электролит на реакционную активность оксидов марганца разного стехиометрического состава.
3. Моделирование процессов растворения оксидов марганца в сернокислых растворах на основе изучения их кислотно-основных свойств.

Личный вклад автора заключается в планировании и проведении эксперимента, подготовке образцов, исследовании их свойств, обработке полученных результатов, их интерпретации, написании статей и диссертации.

Апробация работы. Материалы исследований апробировались на международных и всероссийских научно-технических конференциях Российская конференция «Физико-химия и технология неорганических материалов» (Москва, 2011—2012); III Международной научно-технической конференции «Современные методы в теоретической и экспериментальной электрохимии» (Плес, 2011); XI Международной конференция «Проблемы сольватации и комплексообразования в растворах» (Иваново, 2011); XXV Международной Чугаевской конференции по координационной химии и II Молодежной конференц-школы «Физико-химические методы в химии координационных соединений» (Суздаль, 2011); Менделеев-2013 (Санкт-Петербург, 2013); III Всероссийской научной конференции «Успехи синтеза и комплексообразования» (Москва, 2014).

Публикации результатов. По материалам диссертации имеется 18 публикаций, из них 5 в научных журналах из Перечня ведущих рецензируемых научных журналов и изданий, рекомендованных ВАК РФ; получен 1 патент РФ.

Результаты диссертационного исследования были получены по плану научно-исследовательской работы кафедры «Химия металлов» ФГБОУ ВПО «Московский государственный машиностроительный университет (МАМИ)» при финансовой поддержке государственной программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России на 2009—2013гг.» (контракты П205, 14.740.11.1095, 16.740.11.0679), аналитической ведомственной целевой программы «Развитие научного потенциала высшей школы на 2011—2012гг. и 2012—2014гг.» (контракты 5.3 и 352582011), РФФИ в рамках научных проектов (14-03-00265_a, 14-03-31347_мол_a).

Объем и структура диссертации. Диссертация состоит из введения, обзора литературы (глава 1), экспериментальных результатов и их обсуждения (главы 2—5), выводов, списка литературы. Работа изложена на 236 страницах и содержит 27 таблиц, 76 рисунков, 386 наименований цитируемой литературы.

Автор выражает искреннюю благодарность научному руководителю, профессору кафедры «Химия металлов» д.х.н., проф. Горичеву Игорю Георгиевичу. Автор выражает признательность коллективу лаборатории № 21 физико-химии и технологии алюминия ИМЕТ РАН им. А. А. Байкова д.т.н. Ю.А. Лайнеру за помощь в обсуждении результатов.

Благодарность выражает автор всем организациям помогавшим в проведении анализов полученных оксидов марганца: ИК-спектроскопия (ЦКП Университета машиностроения; Лаборатория спектроскопии ТвГУ — В.М.Спиридоновой), дифференциальный термоанализ (лаборатория физико-химического анализа ТвГУ — А.Н.Семенов; Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН — В.В.Козлов), рентгенофазовый анализ (ЦКП ИМЕТ РАН Лаборатория кристаллоструктурных исследований № 13 — А.С. Гордеев, Г.У. Лубман; Лаборатория физико-химического анализа ТвГУ — А.Н. Семенов).

Глава 1.

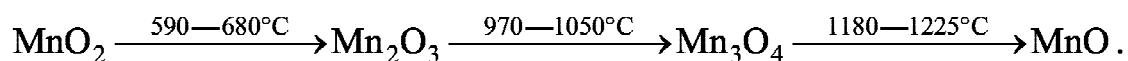
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОКСИДОВ МАРГАНЦА (литературный обзор)

1.1. Оксиды марганца: строение и химические свойства

Марганец образует ряд кислородных соединений состава: MnO , Mn_3O_4 , Mn_2O_3 и MnO_2 , в которых стехиометрическое содержание кислорода приходящееся на один атом марганца соответственно составляет — 1.0, 1.33, 1.5, 2.0 [2—4].

С увеличением содержания кислорода прочность связи $Mn—O$ уменьшается и увеличивается окисляющая способность этих соединений.

Изменение валентности элемента отражается на ряде свойств кислородных соединений. MnO прочно удерживает кислород, а высшие оксиды отдают его более или менее легко, чем и определяется окисляющая способность оксидов марганца (кроме MnO). Термическое воздействие ведет к диссоциации высших оксидов с выделением кислорода [4]:



Оксид марганца (II), или закись марганца, MnO

Вещество серо-зеленого цвета, термически устойчивое со структурой типа $NaCl$ (рис. 1.1). Состав MnO с изменением температуры изменяется. Имеет широкую область гомогенности и сохраняет однофазность вплоть до состава MnO_{1+x} ($0 \leq x \leq 0.13$). Кристаллизуется в кубической гранцентрированной решетке. Пространственная группа симметрии — $Fm\bar{3}m$. Элементарная ячейка содержит четыре структурные единицы (4 атома марганца и 4 атома кислорода) (рис. 1.1) [5, 6].

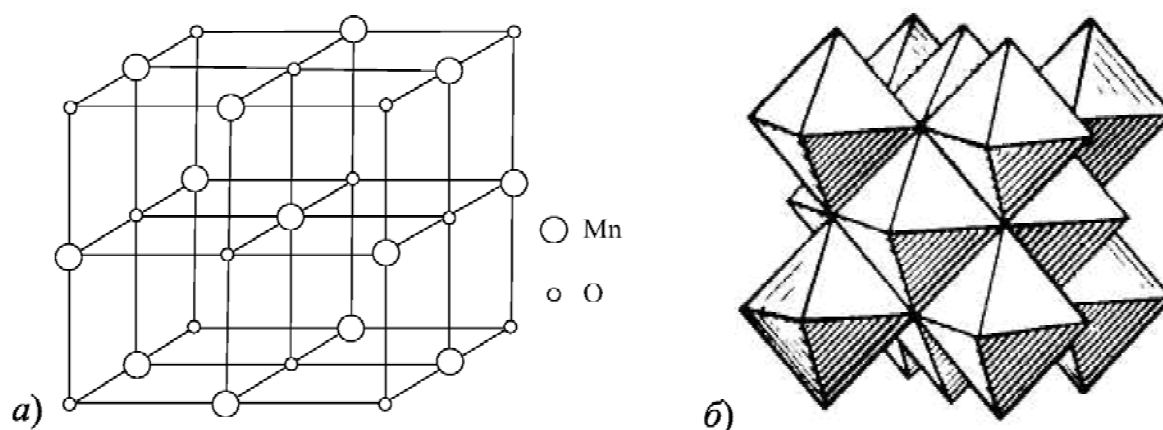


Рис. 1.1. Кристаллическая решетка (а) и структура (б) MnO .

В природе MnO встречается в виде минералов [7, 8]:

1) манганозит, плотность — $5.18 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$, твердость — 5—6 по шкале Мооса, кристаллы кубические ($a = 4.431 \text{ \AA}$, $c = 4.431 \text{ \AA}$, $b = 4.431 \text{ \AA}$) [2], изумрудно-зеленого цвета, на воздухе быстро окисляются и буреют.

2) $\alpha\text{-MnO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($\alpha\text{-Mn}(\text{OH})_2$) пирохроит, имеет гексагональную решетку ($a = 3.34 \text{ \AA}$, $c = 4.68 \text{ \AA}$, $b = 3.34 \text{ \AA}$) [9], устойчив при 298 К, 1.103 кПа.

3) $\beta\text{-MnO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($\beta\text{-Mn}(\text{OH})_2$) бекстремит, ромбическая модификация, устойчивая выше 353 К.

MnO плохо растворим в воде, практически не реагирует с щелочами. При действии воды и кислорода воздуха манганозит может переходить в пирохроит $\text{MnO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ и далее в манганит $\text{MnO} \cdot \text{OH}$ и пиролюзит MnO_2 . Обладает основными свойствами, реагирует с кислотами, образуя соответствующие соли марганца. В отличие от остальных оксидов марганца, MnO при взаимодействии с HCl не выделяет хлор.

Оксид марганца (III), или полуторный оксид (сесквиоксид), Mn_2O_3

В природе Mn_2O_3 — редкий природный минерал браунит и не тождественный ему по физико-химической природе — синтетический Mn_2O_3 (курнакит) — кристаллическое вещество черного цвета (порошок — бурого цвета), существующее в двух модификациях $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$ и $\beta\text{-Mn}_2\text{O}_3$.

Возможно, что в определенных условиях содержит примеси Mn^{II} и Mn^{IV} . Браунит образует бипирамидальные кристаллы тетрагональной системы (рис. 1.2) и имеет твердость около 6—6.5 и удельный вес 4.72—4.82. В природе существует в двух модификациях [10—13]:

1) α -браунит — коричневая кубическая модификация, соответствует минералу биксбииту со структурой флюорита (рис. 1.2-б), в котором отсутствует четверть анионов. Имеет тетрагональную решетку с параметрами для центрогранной ячейки: $a = 13.435 \text{ \AA}$, $c = 18.93 \text{ \AA}$, $c/a = 1.409$ и $z = 16.06$, или же тетрагональную с центрированной решеткой: $a = 9.50 \text{ \AA}$, $c = 18.93 \text{ \AA}$, $c/a = 1.996$ и $z = 8$ (рис. 1.2-б).

2) β -браунит — кубическая кристаллическая решетка; получают нагреванием α - Mn_2O_3 при температуре 1000—1030°C, не разлагается до 1350°C (рис. 1.2-а).

Синтетический Mn_2O_3 существует в трех модификациях — α -, β - и γ -курнакит. Микроскопические исследования показали, что в отличие от гаусманита, браунит обнаруживает полисинтетическое двойное строение.

1) α -курнакит, полученный при обезвоживании манганита, имеет тетрагональную центрированную ($a = 8.85 \text{ \AA}$, $c = 9.95 \text{ \AA}$, $a/c = 0.89$) или тетрагональную центрогранную ($a = 12.50 \text{ \AA}$, $c = 9.93 \text{ \AA}$, $c/a = 1.26$) решетку, обозначаемую Mn_2O_3I , в отличие от кубической модификации — Mn_2O_3II .

2) β -курнакит имеет кубическую решетку ($a = 9.410 \text{ \AA}$) с элементарной ячейкой $Mn_{32}O_{48}$ (подтверждено РФА [2]). Валентное состояние атомов марганца в Mn_2O_3 характеризуется степенью окисления +3. Решетка кубическая и принадлежит к типу структур искусственных полупрозрачных оксидов ($O = Mn - O - Mn = O$) пространственной группы $Ia\bar{3}$ [2, 5]. Получают нагреванием α -курнакита в вакууме при 540—630°C (на воздухе при 660—740°C) или термическим разложением MnO_2 .

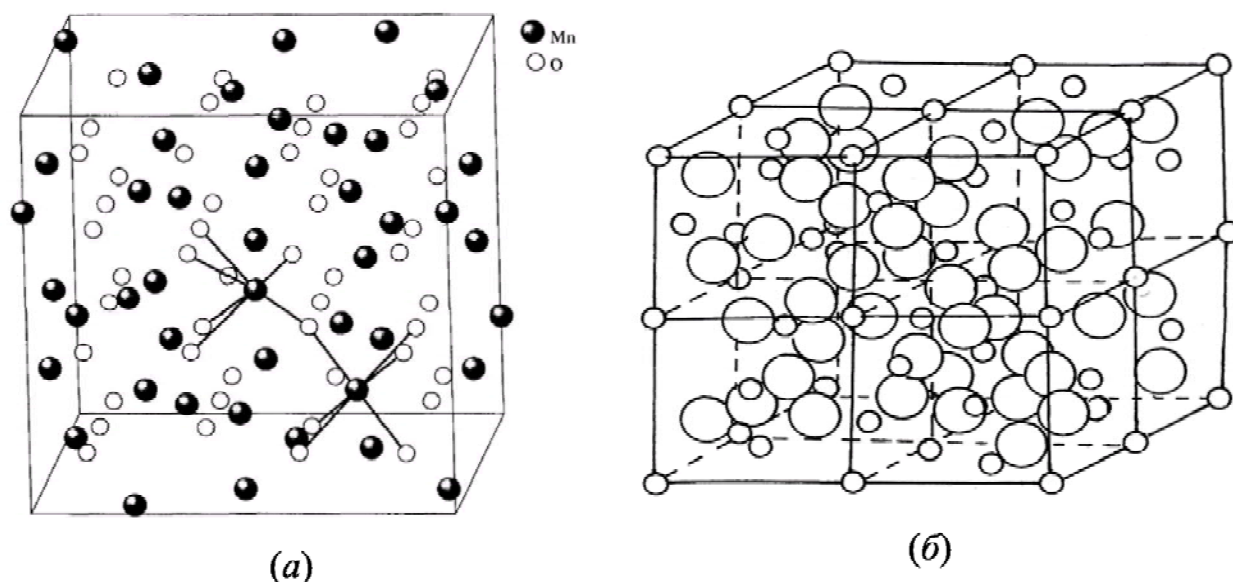


Рис. 1.2. Кристаллическая структура элементарной ячейки Mn_2O_3 :
a) α -модификация (элементарная ячейка), *б*) β -модификация [10].

3) $\gamma\text{-Mn}_2\text{O}_3$ гигроскопичен и легко переходит в $\gamma\text{-MnOOH}$. $\gamma\text{-Mn}_2\text{O}_3$ получают термическим обезвоживанием манганита, решетка тетрагональная гранцентрированная ($a = 5.77 \text{ \AA}$, $c = 9.42 \text{ \AA}$). Синтезирован в 1934г. [11], растворяется в смеси азотной и серной кислот.

Mn_2O_3 обладает преимущественно основными свойствами, но при определенных условиях может проявлять некоторые свойства, присущие кислотным оксидам. В реакциях с кислотами — диспропорционирует. Окислительные свойства проявляются при кипячении с концентрированной HCl .

Оксид марганца (II,III), или гаусманит, Mn_3O_4

Смешанный оксид, содержит марганец в степенях окисления +2 и +3. Встречается в природе в виде зернистых или массивных кристаллических агрегатов буровато-черного цвета с металлическим блеском (при измельчении порошок имеет коричнево-красный цвет). Кристаллы в форме октаэдров. Удельный вес 4.7—4.9, твердость около 4.0—5.0.

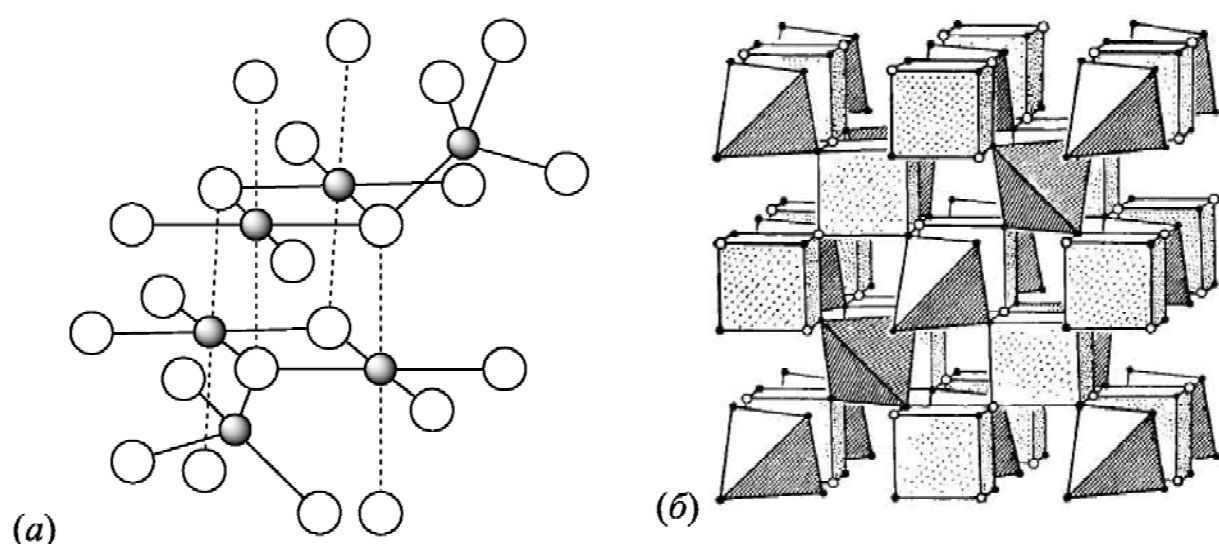


Рис. 1.3. Гаусманит: *а*) кристаллическая решетка, *б*) структура [5].

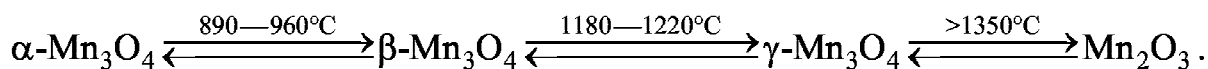
Решетка гаусманита (рис. 1.3-а) тетрагональная, пространственно центрированная ($a = 5.75 \text{ \AA}$, $c = 9.42 \text{ \AA}$), с 4 молекулами в элементарной ячейке, или же гранецентрированная ($a = 8.14 \text{ \AA}$ и $c = 9.42 \text{ \AA}$), с 8 молекулами в ячейке. Она может быть рассмотрена как искаженная шпинелевская. Имеет дитетрагонально-дипирамидный вид симметрии L^44L^25PC [2, 6, 12, 14, 15]. Строение Mn_3O_4 иллюстрирует формула $Mn^{II}O \cdot Mn_2^{III}O_3$, где последовательность связей между атомами следующая: $O=Mn^{III}-O-Mn^{II}-O-Mn^{III}=O$ [2, 5]. В настоящее время известно существование трех модификаций гаусманита [2, 8, 9, 12, 14—16]:

1) α - Mn_3O_4 — природный гаусманит, со структурой близкой к шпинели. Низкотемпературная модификация с тетрагональной решеткой ($a = 8.148 \text{ \AA}$, $c = 9.410 \text{ \AA}$, $c/a = 1.155$). пространственная группа $D_{4h}^{19} - I4_1amd$ [9].

2) β - Mn_3O_4 имеет решетку α - Mn_3O_4 ($a = 8.12 \text{ \AA}$, $c = 9.36 \text{ \AA}$, $b = 8.12 \text{ \AA}$), со структурой нормальной шпинели (без значительного изменения структуры), где ионы Mn^{3+} занимают только октаэдрические позиции (так как высокая энергия стабилизации октаэдрического окружения, показывает предпочтение по сравнению с тетраэдрическими).

3) γ - Mn_3O_4 — кубическая решетка шпинельного типа с параметром $a = 8.7 \text{ \AA}$, $c = 9.42 \text{ \AA}$ [9]. Устойчив выше 1180°C .

Влияние температуры на модификации гаусманита иллюстрирует схема:



Гидрогаусманит, в отличие от гаусманита отвечает α - и β -модификации Mn_3O_4 с общей формулой $\text{MnO}_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$, где значения x и n являются переменными, и в зависимости от условий могут быть до $x = 1.66$ и $n = 0.38$. Синтетические препараты, в отличие от безводных природных окисляются при нагревании на воздухе с образованием β -курнакита ($\beta\text{-Mn}_2\text{O}_3$).

Оксид марганца (IV), или диоксид марганца, MnO_2

MnO_2 имеет наиболее важное практическое значение, и, как следствие, практическую и промышленную необходимость, является наиболее полно изученным [2, 12, 14]. Другие соединения марганца (как правило) получают из MnO_2 (рис. 1.4) Вклад в изучение разных структур MnO_2 был сделан Родс, Уэдделлсом, Бренс, Базром и Графом [17—19].

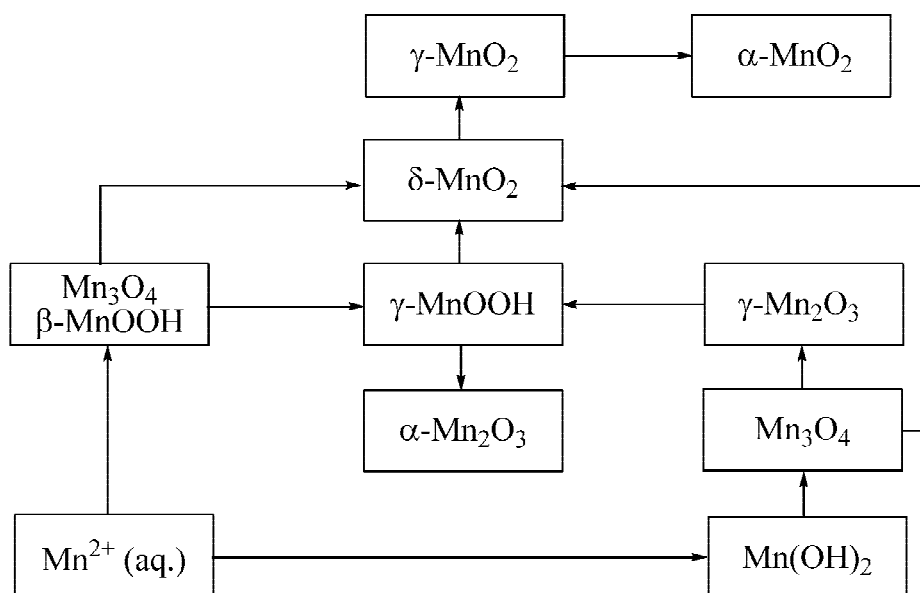


Рис. 1.4. Связь между разными кислородными соединениями марганца [10].

Общей основной единицей всех этих соединений является октаэдр, в котором шесть кислородных (или гидроксильных) ионов скоординировано вокруг атома марганца на расстоянии 1.85—2.30 Å, соединенных вершинами и ребрами в ленты. Расстояние O—O (длина грани) колеблется в еще более широком диапазоне 2.3—3.3 Å. Ненормально короткие расстояния, по-видимому, являются следствием присутствия водородных связей.

Ж. Коэффье и Ж. Бренс [20] считают, что эти соединения имеют сложный состав, и при разных условиях получения (даже если «макроскопически» условия кажутся одинаковыми) можно легко обнаружить небольшие различия в их электрохимическом и каталитическом поведении.

По данным Е.Я. Родс [2] установлено существование трех модификаций синтетического диоксида марганца α -, β - и γ -MnO₂ [21].

1) α -MnO₂ (моноклинный минерал криптоман) содержит более развитые каналы размером в четыре (2×2) октаэдра (рис. 1.5-а), удерживаемые расположенными в них посторонними ионами и молекулами воды [5]. MnO₂ имеет тетрагональную структуру ($a = 9.82 \text{ \AA}$, $c = 2.85 \text{ \AA}$) [22] с пространственной группой $I4/m$ или моноклинную структуру ($a = 10.026 \text{ \AA}$, $c = 9.729 \text{ \AA}$, $b = 2.8782 \text{ \AA}$) с пространственной группой — $I2/m$ [23].

Вдоль простых четвертных осей в этой структуре имеются каналы, заполненные молекулами воды или частично ионами K⁺, Na⁺, Ba²⁺, Pb²⁺ и занимающими фиксированное положение в ячейке. В отличие от α -MnO₂ структура γ - и β -MnO₂ имеют в своей основе плотнейшую упаковку кислородных ионов. Известны также структуры с размером полостей, больше чем в криптомане — псиломанс — псиломансы (рис. 1.5-а) [24, 25].

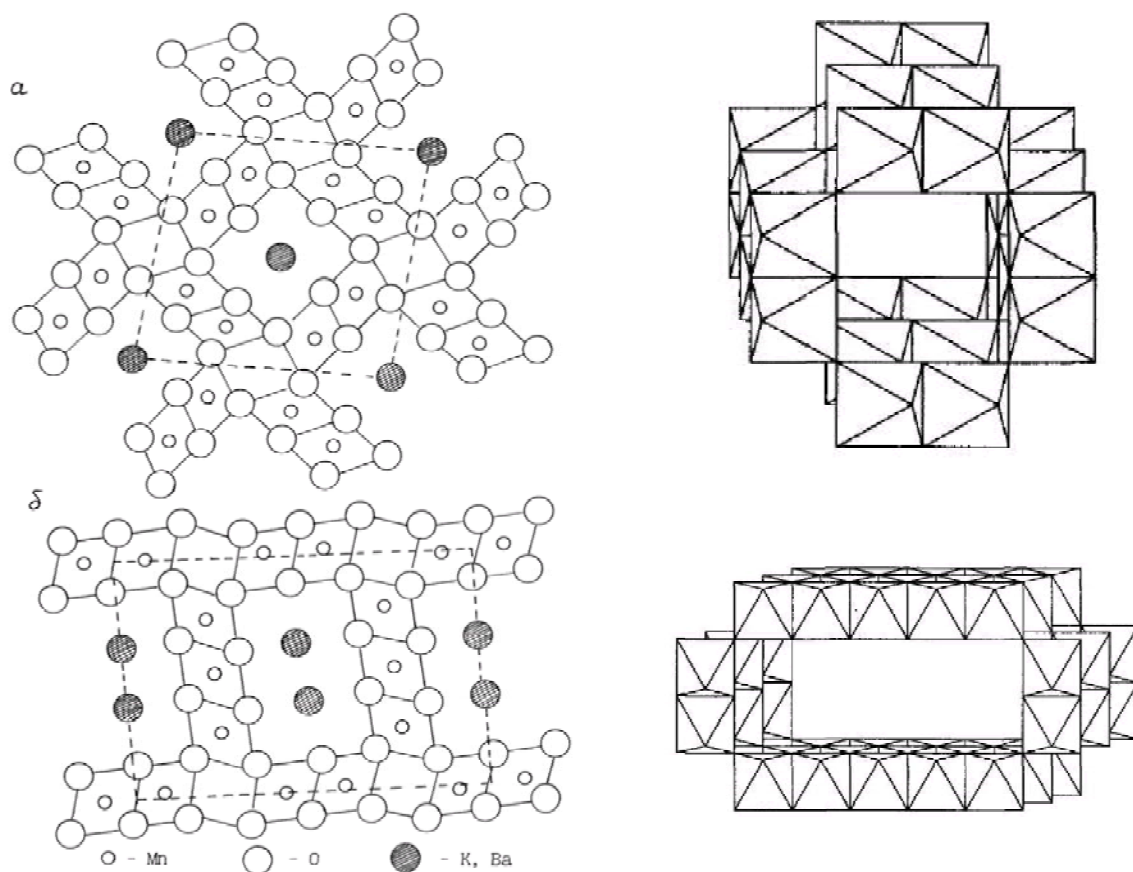


Рис. 1.5. Кристаллическая структура и каналы в структурах MnO_2 типа криptomелана (а) и одного из псиломеланов (б) [5, 10].

2) $\beta\text{-MnO}_2$ — синтетический образец аналогичен по своей физико-химической природе природному пиролюзиту, решетка тетрагональная. В кристаллической решетке могут возникать пустые каналы сечением в один октаэдр, что соответствует структурному типу рутила (рис. 1.6) с параметрами тетрагональной решетки [2] или может быть рассчитана в ромбической симметрии ($a = 4.38 \text{ \AA}$, $c = 2.86 \text{ \AA}$) [2, 9, 13, 22]. Пространственная группа — $P4_2/mnm$.

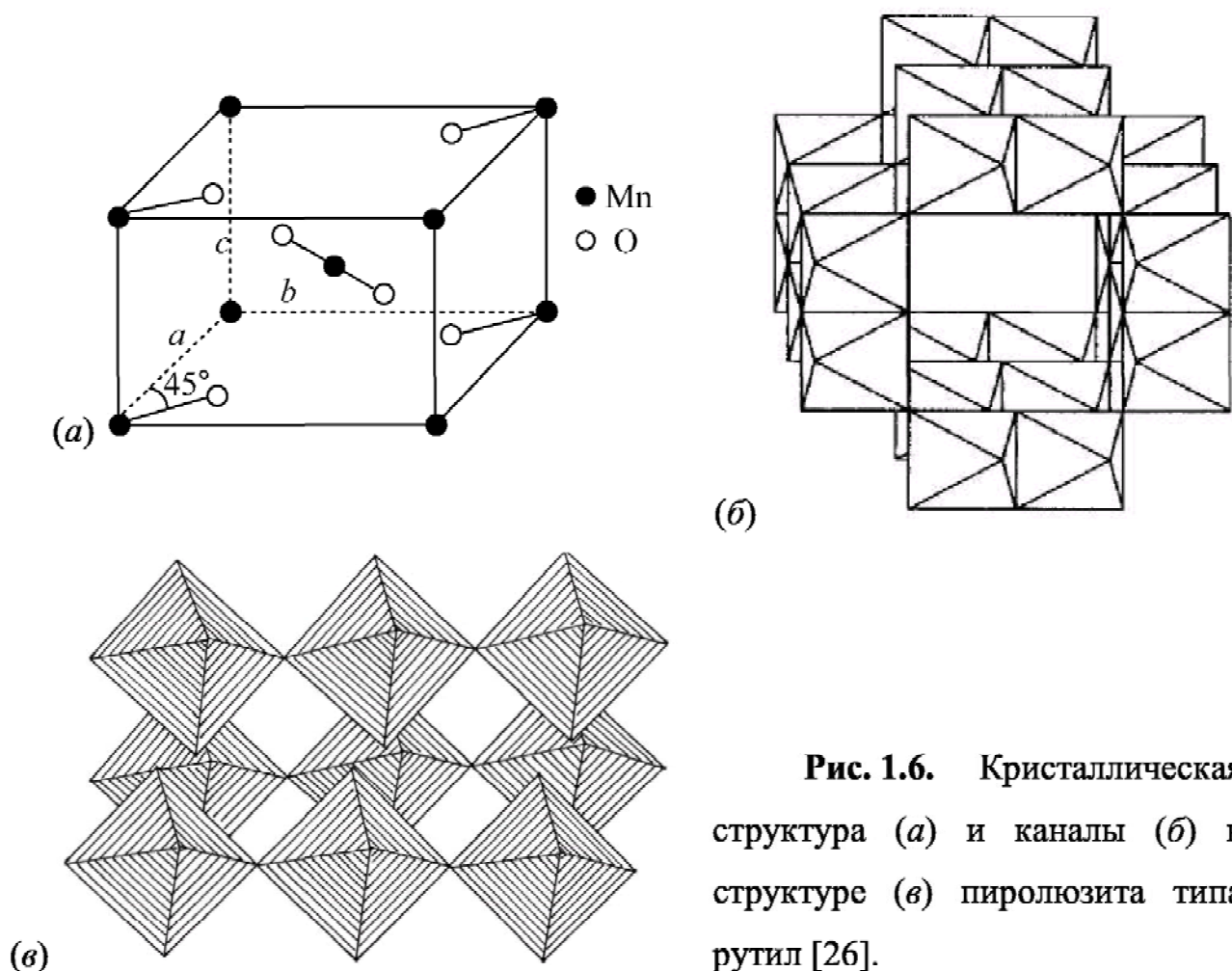


Рис. 1.6. Кристаллическая структура (а) и каналы (б) в структуре (в) пиролюзита типа рутил [26].

3) γ - MnO_2 (рамселлит) — низкотемпературная модификация, устойчивая при нагревании до 325—380°C [27], с гексагональной (натуральный) и орторомбической (синтетический) пространственно центрированной кристаллической решеткой (рис. 1.7). Параметры кристаллической решетки ($a = 4.53\text{\AA}$, $b = 9.27\text{\AA}$, $c = 2.86\text{\AA}$) и пространственная группа $D_{2h}^{16} - Pnma$ [25] соответствуют структурному типу диаспора AlOOH , то есть содержит двойные ленты из октаэдров $[\text{MnO}_6]$, образующие каналы с размером в два октаэдра ($a = 10.19\text{\AA}$, $c = 8.07\text{\AA}$, $c/a = 0.792$). Согласно другим литературным данным кристаллическая решетка может быть ромбической ($a = 9.32\text{\AA}$, $b = 4.46\text{\AA}$, $c = 2.85\text{\AA}$) [2, 13]. Стабильность структуры рамселлита обеспечивают гидроксogруппы, удерживающие октаэдры вокруг центральной полости, что обуславливает отклонение состава природного минерала рамселлита от стехиометрии [5].

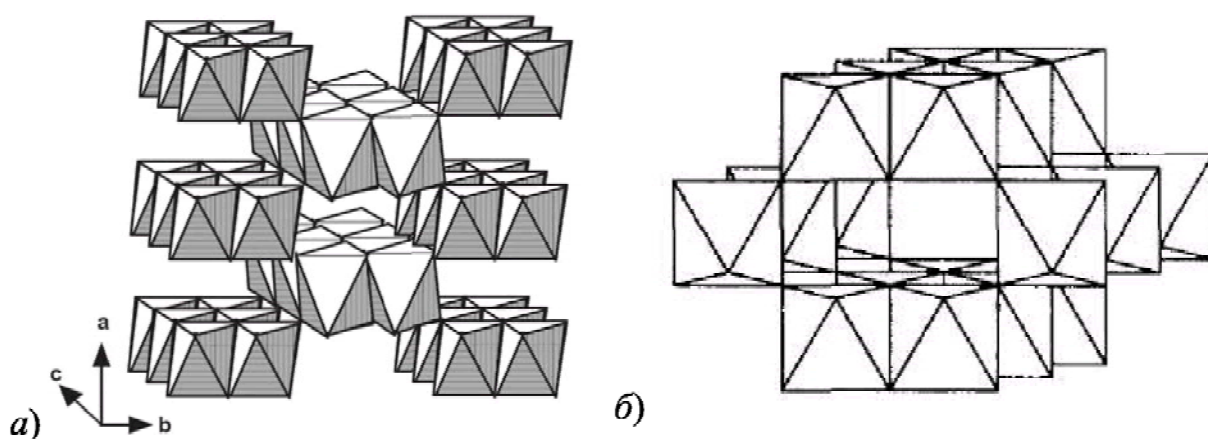
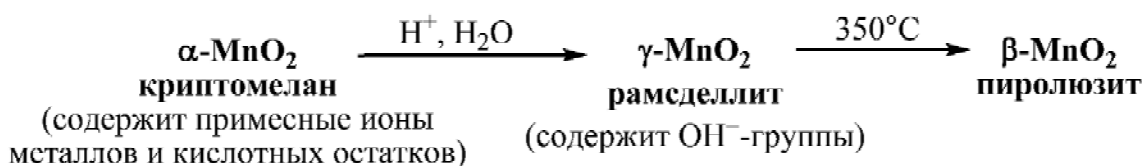


Рис. 1.7. Рамделлит: *a)* кристаллическая структура, *б)* каналы в структуре.

4) η - MnO_2 [28] имеет модификацию MnO_2 с совершенную структуру, включенную ранее в группу γ - MnO_2 . Выделили Готтов и Гремслер.

Предполагая новый вид MnO_2 , Окада и Кондрашов [29], а позднее Глемсер и Мейсм [30] назвали его ϵ - MnO_2 с гексагональной сингонией ($a = 2.79 \text{ \AA}$, $b = 4.41 \text{ \AA}$) и пространственной группой $P6_3/mmc$ [1, 12].

Между искусственными модификациями MnO_2 возможны превращения. Если промывать свежеполученный α - MnO_2 кислотами, то большие полости оказываются неустойчивыми, и структура оксида самопроизвольно перестраивается в рамделлит, где размер полостей меньше. При нагревании образуется наиболее устойчивая форма — пиролюзит, размер каналов в которой наименьший:

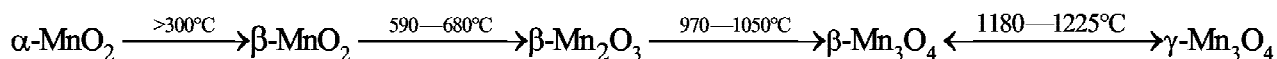


Сочленение кислородных октаэдров в решетке пиролюзита одинаково в направлении осей a и b , октаэдры через один заняты ионами марганца. Рамделлит отличается от пиролюзита тем, что в его решетке в направлении оси b , занятые ионами марганца и незанятые октаэдры чередуются попарно. В решетке криптомилана некоторые из кислородных атомов могут быть замещены ионами калия, натрия, бария.

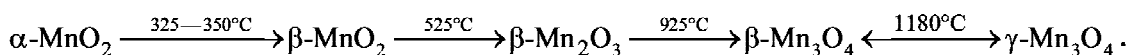
Содержание кислорода на атом марганца в синтетической двуокиси всегда меньше двух; чаще всего, наряду с двуокисью, в ней присутствуют и низшие оксиды, которые как бы сорбируются на поверхности частичек двуокиси. Гидратированная MnO_2 получила наименование γ - MnO_2 [2, 22, 31—33]. Амфотерный оксид обладает как основными, так и кислотными свойствами. Из раствора осаждается гидрат $MnO_2 \cdot nH_2O$. MnO_2 проявляет окислительные и восстановительные свойства. Переводится в раствор действием концентрированных кислот.

Процессы диссоциации природного и синтетического MnO_2 на воздухе подобны, но отличаются по температурам [2, 34]:

Природный MnO_2 :



Синтезированный MnO_2 :



1.2. Методы получения оксидов марганца

Оксиды марганца в многочисленных фазовых состояниях имеют крайне изменчивые структуры [35—37], что дает возможность посредством строения элементарного звена — октаэдров $Mn(O,OH)_6$ — формировать бесконечные слои и трехмерные структуры. Непрерывный интерес к электрохимической характеристике MnO_2 обусловлен их частым применением в ХИТ [38]. γ - MnO_2 (рамсделлит), так называемый электрохимический диоксид марганца (ЭДМ), и β - MnO_2 (пирролюзит) были изучены детально [39, 40].

MnO получают путем термического разложения солей ($MnCO_3$, $Mn(NO_3)_2$ или MnC_2O_4) в вакууме (атмосфера N_2 или H_2) при $800^\circ C$ [41].

Mn_3O_4 получают нагреванием оксидов и гидроксидов марганца при высокой температуре [2] или готовят смешиванием растворов $KMnO_4$ и додисульфата натрия с добавлением моногидрата гидразина [42, 43].

Mn₂O₃ получают: 1) прокаливанием солей Mn(II) в токе кислорода [44]; 2) химическим окислением ионов Mn²⁺ в щелочной среде H₂O₂ [45]; 3) восстановлением KMnO₄ с KBH₄ из водных растворов для получения двойных и тройных оксидов марганца [46]; 4) методом «термического растворения» [47], где органическим растворителем замещают воду (можно управлять в ходе синтеза размерами получающихся частиц).

MnO₂ получают: 1) взаимодействием MnCl₂ и (NH₄)₂S₂O₈ в водном растворе, а также из NH₄MnO₄ и аммиака в водном растворе; 2) из Mn₂O₇ [48]; 3) активный MnO₂ [41] получают взаимодействием KMnO₄ с MnSO₄ в нейтральной среде; 4) путем жидкофазного окисления [49] и 5) методом копропорционирования [50, 51] модификаций α-, β-, γ-, δ-MnO₂.

MnO₂ (электрохимический) [2] — электролизом растворов солей Mn²⁺ при повышенной температуре с применением Pt-анода в сернокислых растворах, через образование трехвалентного марганца Mn(III) [52—60].

Бернессит готовят при окислении Mn²⁺ в щелочной среде [61]. Или получают золь-гель методом восстановления KMnO₄ [62].

1.3. Фазовые диаграммы системы марганец — кислород

Равновесия в системе Mn—O имеют первостепенное значение для понимания металлургических процессов [2, 63]. Уравнение для расчета растворимости кислорода в марганце (при $a_{\text{MnO}} = 1$) имеет вид:

$$\lg[\%O_2]_{\text{Mn}} = -\frac{4823}{T} + 1.159 \quad (1.1)$$

Эвтектике при 1242°C соответствует содержание кислорода 0,0095%. Температура плавления MnO равна 1842±10°C, хотя ранее принималось, что MnO плавится при 1540—1550°C.

При 1000°C независимо от величины $p(O_2)$ равновесной фазой является α-Mn₃O₄. Если же $p(O_2)$ понизить до 3 кПа, то β-Mn₃O₄ при 1420—1450°C переходит в MnO, а превращение MnO_T в расплав наступает при более

высокой температуре ($\sim 1660^\circ\text{C}$). При $p(\text{O}_2) = 30$ Па происходит переход $\beta\text{-Mn}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{MnO}$ при $1270\text{—}1350^\circ\text{C}$, а MnO_T в расплав — при 1750°C . И наконец, при $p(\text{O}_2) = 0.5$ Па фаза $\beta\text{-Mn}_3\text{O}_4$ вообще не обнаружена, превращение $\alpha\text{-Mn}_3\text{O}_4$ в MnO зафиксировано при $1090\text{—}1100^\circ\text{C}$, а переход MnO_T в расплав — при 1850°C [64].

Диаграмма фазового равновесия системы Mn—O при $p(\text{O}_2) = 21$ кПа представлена на рис. 1.8, а частная диаграмма $\text{MnO—Mn}_3\text{O}_4$ при разных значениях $p(\text{O}_2)$ — на рис. 1.9. Сравнивая данные (рис. 1.8 и рис. 1.9), видно, что наибольшее отличие имеют области равновесия $\text{MnO} \rightleftharpoons \text{Mn}_3\text{O}_4$ вследствие изменения $p(\text{O}_2)$.

В таблице 1.1 приведены некоторые физико-химические свойства оксидов, имеющих важное значение для термодинамического анализа процессов получения марганца и его сплавов.

Наиболее достоверные данные по термической диссоциации оксидов марганца получены масс-спектроскопическим методом определения $p(\text{O}_2)$ и состава паровой фазы над MnO , Mn_3O_4 , Mn_2O_3 и MnO_2 (таблица 1.2). Установлено, что $p(\text{O}_2)$ при диссоциации MnO_2 и Mn_3O_4 зависит не только от температуры, но и от состава, поскольку существуют области гомогенности между $\text{MnO}_2\text{—Mn}_3\text{O}_4$ и $\text{Mn}_2\text{O}_3\text{—Mn}_3\text{O}_4$. Термическая диссоциация низших оксидов марганца Mn_3O_4 и MnO протекает по реакциям (3) и (4) (таблица 1.2), причем давление диссоциации зависит только от температуры.

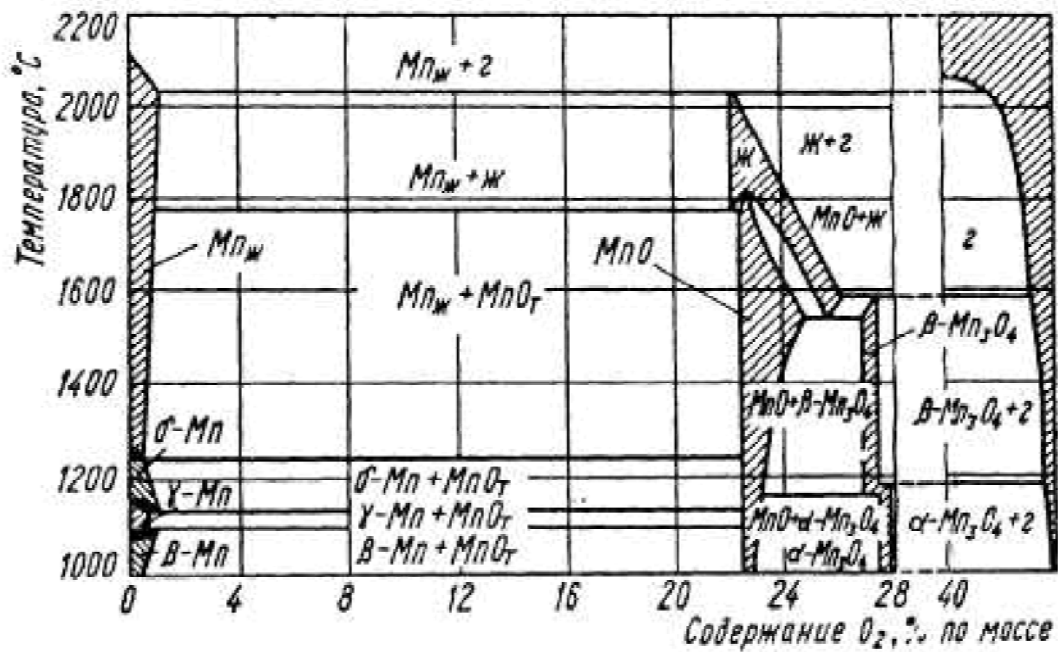


Рис. 1.8. Диаграмма состояния системы Mn—O при $p(O_2) = 20$ Па.

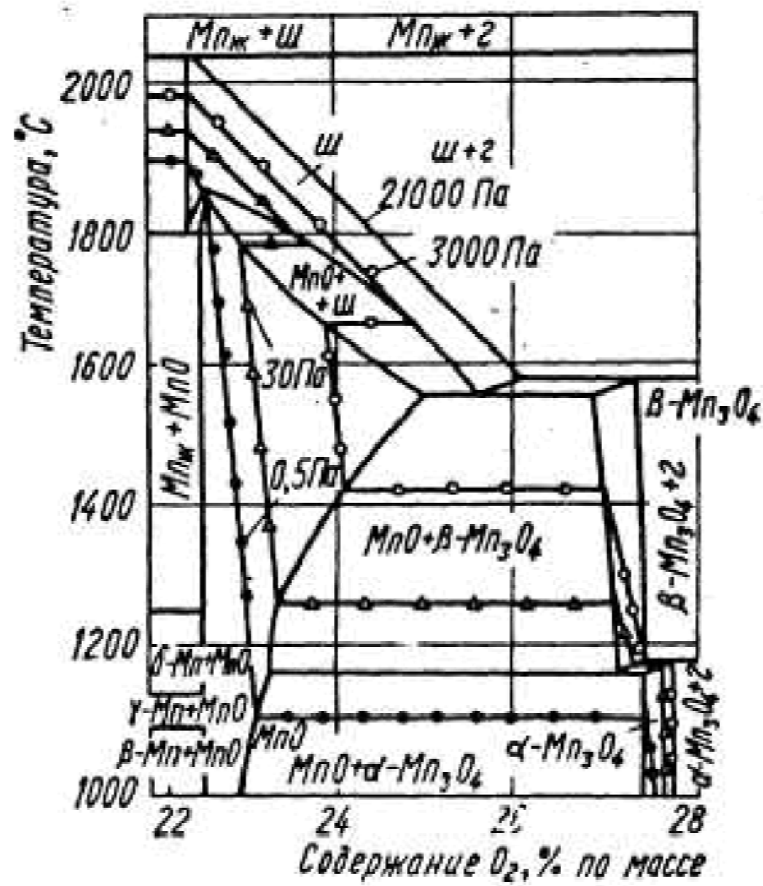


Рис. 1.9. Частная диаграмма MnO—Mn₃O₄ при разных $p(O_2)$.

Таблица 1.1

Физико-химические свойства оксидов марганца [64]

Наименование	MnO	Mn ₃ O ₄	Mn ₂ O ₃	MnO ₂
Относительная молекулярная масса	70.93	228.81	157.87	86.93
Содержание кислорода, атомнос, % по массе, %	$\frac{50.00}{22.55}$	$\frac{57.12}{27.97}$	$\frac{60.00}{30.40}$	$\frac{66.67}{36.80}$
Плотность, г·см ⁻³	5.18	4.70	4.94	5.026
$\Delta H^\circ_{298} \cdot 10^{-6}$, Дж·кмоль ⁻¹	385.186	1387.505	971.756	521.257
$\Delta S^\circ_{298} \cdot 10^{-3}$, Дж·(кмоль·град) ⁻¹	59.746	148.631	110.532	53.172
$\Delta G^\circ_{298} \cdot 10^{-6}$, Дж·кмоль ⁻¹	-363.414	-1287.161	-882.0	-466.409
$T_{пл}$, К	2058	1863	1620	1120
Теплота плавления $\Delta H^\circ_{пл} \cdot 10^{-6}$ Дж·моль ⁻¹	—	138.164	—	—
C_p при 298 К, Дж·(кг·К) ⁻¹	607.086	659.002	—	658.165
Энергия кристаллической решетки, 10 ⁻⁶ Дж·кмоль ⁻¹	3876.77	—	—	13067.003
Твердость по минералогической шкале	4.75	5.50	4.00	2.00
Удельное электрическое сопротивление (293 К), Ом·м	1·10 ⁶	1·10 ⁶	—	—

Таблица 1.2

**Термодинамические данные реакций термической диссоциации
кислородных соединений марганца по результатам
масс-спектрометрических исследований [64]**

№ п/п	Рсакция	$\lg p_{O_2} = -\frac{A}{T} + B, \text{ Па}$	Интервалы температур, К
1	$4\text{MnO}_2(\text{т}) = 2\text{Mn}_2\text{O}_3(\text{т}) + \text{O}_2(\text{г})$	$-\frac{9680}{T} + 15.98$	560—640
2	$6\text{Mn}_2\text{O}_3(\text{т}) = 4\text{Mn}_3\text{O}_4(\text{т}) + \text{O}_2(\text{г})$	$-\frac{11740}{T} + 13.92$	8010—910
3	$2\text{Mn}_3\text{O}_4(\text{т}) = 6\text{MnO}(\text{т}) + \text{O}_2(\text{г})$	$-\frac{23910}{T} + 17.73$	1270—1350
4	$2\text{MnO}(\text{т}) = 2\text{Mn}(\text{т}) + \text{O}_2(\text{г})$	$-\frac{247300}{T} + 14.00$	1602—1747

На рис. 1.10 приведены значения равновесных давлений $\lg p(O_2)$ при диссоциации отдельных фаз элементарного марганца. Линии 1, 2, 3 и 4 делят диаграмму на поля устойчивости отдельных фаз — элементарного Mn, MnO, Mn_3O_4 , Mn_2O_3 и MnO_2 . При термообработке на воздухе в атмосфере кислорода выше 300°C MnO и Mn_2O_3 окисляются до MnO_2 .

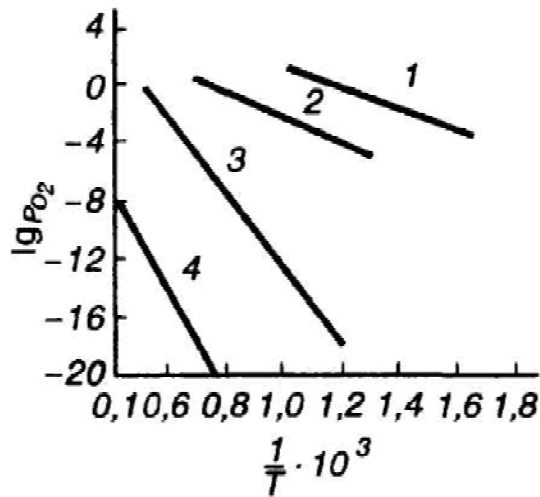


Рис. 1.10. Зависимость $p(O_2)$ от $1/T$ при диссоциации оксидов марганца:

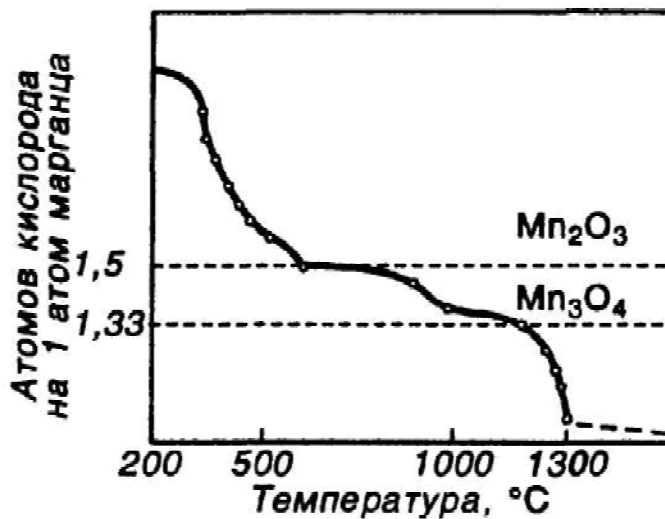
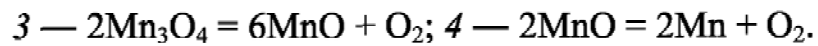
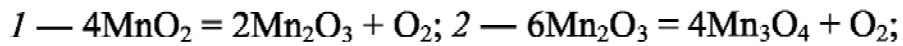


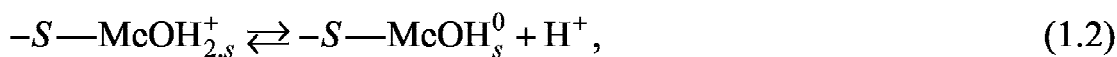
Рис. 1.11. Изобара диссоциации оксида марганца (IV).

На рис. 1.11. можно представить изобару диссоциации MnO_2 , которая меняется незначительно. Переход MnO_2 в Mn_2O_3 и другие оксиды происходит в состоянии твердых растворов оксидов [64].

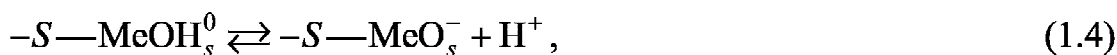
1.4. Взаимодействие оксидов марганца с растворами электролитов

1.4.1. Кислотно-основные свойства оксидов марганца

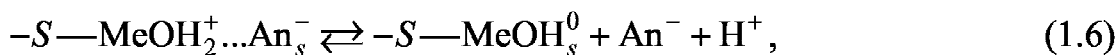
Изменения в кристаллической структуре твердых веществ могут влиять на свойства поверхности твердого тела. Зная поверхностный заряд и особенности каждой из форм оксидов марганца, можно установить механизм взаимодействия органических кислот с оксидами марганца в процессе их растворения. Изменение свойств поверхности может быть установлено путем прямого измерения точки нулевого заряда (ТНЗ), в соответствии с равновесиями [65—68] (1.2—1.10):



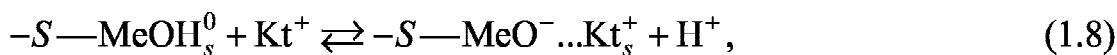
$$K_1 = K_1^0 \exp \left[\frac{\varphi_0 F}{RT} \right] = \frac{[-S-\text{MnOH}_s^0][\text{H}^+]}{[-S-\text{MnOH}_{2,s}^+]}; \quad (1.3)$$



$$K_2 = K_2^0 \exp \left[\frac{\varphi_0 F}{RT} \right] = \frac{[-S-\text{MnO}_s^-][\text{H}^+]}{[-S-\text{MnOH}_s^0]}; \quad (1.5)$$



$$K_3 = K_3^0 \exp \left[\frac{q_0 F}{K_{01} RT} \right] = \frac{[-S-\text{MnOH}_s^0][\text{H}^+][\text{An}^-]}{[-S-\text{MnOH}_2^+ \dots \text{An}_s^-]}; \quad (1.7)$$



$$K_4 = K_4^0 \exp \left[\frac{q_0 F}{K_{01} RT} \right] = \frac{[-S-\text{MnO}^- \dots \text{Kt}_s^+][\text{H}^+]}{[-S-\text{MnOH}_s^0][\text{Kt}^+]}; \quad (1.9)$$

$$N_s = [-S-\text{MnOH}_s^0] + [-S-\text{MnOH}_{2,s}^+] + [-S-\text{MnOH}_2^+ \dots \text{An}_s^-] + \\ + [-S-\text{MnO}^- \dots \text{Kt}_s^+] + [-S-\text{MnO}_s^-] \quad (1.10)$$

Поверхностные свойства и кристаллические структуры оксидов марганца были исследованы в недостаточной степени. В таблице 1.3 приводятся значения величины $pH_{\text{ТНЗ}}$ разных структур оксидов марганца, опубликованные на сегодняшний день.

В статье [78] рассматриваются кислотно-основные свойства сорбентов, состоящих из гидратированного MnO_2 полученного по методике [41], отвечающего модификации σ - MnO_2 и соответствующего формуле $MnO_2 \cdot 2.8H_2O$. Приводятся изоэлектрические точки для β - MnO_2 ($pH_{\text{ТНЗ}}$ 4.6) и для гидратированной формы $MnO_2 \cdot 2.8H_2O$ [79], а в работе [80] $pH_{\text{ТНЗ}}$ 2.2. В работах [70, 79, 81] установили $pH_{\text{ТНЗ}}$ 2.3 для гидратированного MnO_2 .

Таблица 1.3

Поверхностные свойства оксидов марганца

Оксид марганца	Структура	$pH_{\text{ТНЗ}}$	Данные РФА	Ссылка
Криптомелан	α - MnO_2	4.6	+	[69]
		~3	+	[70]
		1.5—2.5	—	[71]
Пирролюзит	β - MnO_2	7.3	+	[69]
		7.2	—	[72]
		2.4	—	[73]
Электролитический MnO_2	γ - MnO_2	5.6	+	[69]
Гаусманит	$MnO \cdot Mn_2O_3$	5.6	+	[74]
Манганит	γ - $MnOOH$	5.4	—	[75]
Синтетический β - $MnOOH$	β - $MnOOH$	2.8	+	[76]
Синтетический MnO_2 (кислотный)	?- MnO_2	6.3	—	[77]
Синтетический MnO_2 (основной)	?- MnO_2	4.2	—	[77]
Синтетический Mn_3O_4	Mn_3O_4	5.7	+	[76]

Авторы [82] потенциометрическим титрованием $\beta\text{-MnO}_2$ получили $\text{pH}_{\text{ТНЗ}}$ 8.7 в 0.1 М растворе KNO_3 (рис. 1.12). Из данных следует, что ТНЗ для MnO_2 в присутствии двух разных фоновых электролитов имеет разные значения. В присутствии нитрата (0.1 М KNO_3) — $\text{pH}_{\text{ТНЗ}}$ 8.7, фосфата — $\text{pH}_{\text{ТНЗ}}$ 6.4.

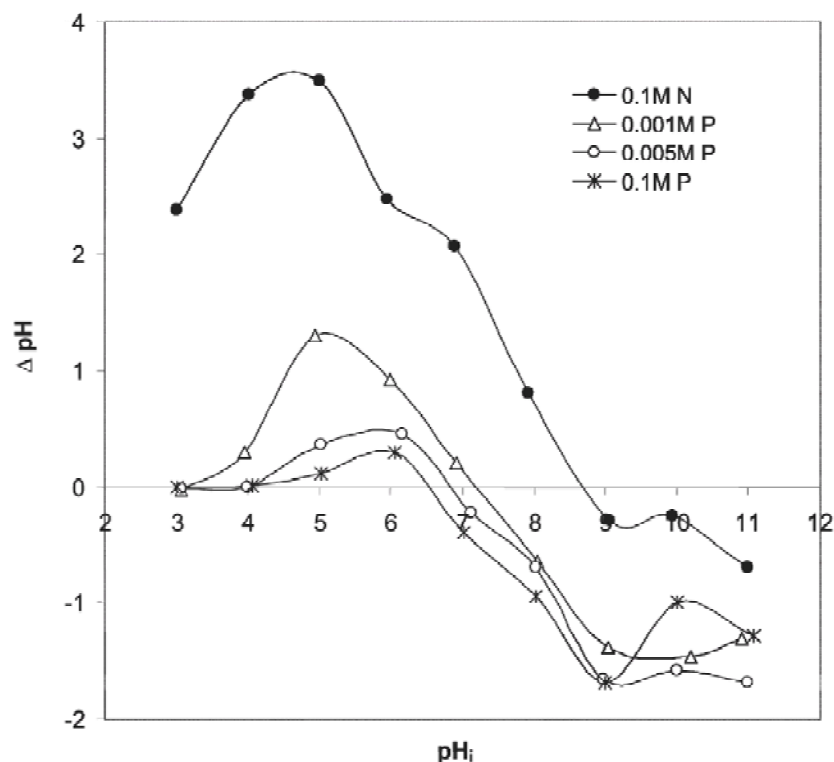
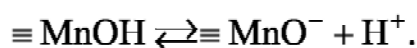
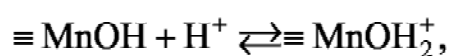


Рис. 1.12. Точка нулевого заряда для $\beta\text{-MnO}_2$ в двух разных фоновых электролитах при 303 К (N — нитрат, P — фосфат) [82].

Наблюдалось уменьшение $\text{pH}_{\text{ТНЗ}}$ при увеличении концентрации фосфатного электролита с 0.001 до 0.1 М (рис. 1.12). Установлено, что поверхностный заряд оксида это сумма положительно и отрицательно заряженных участков, что является реакцией протонирования и депротонирования поверхностных гидроксильных групп, присоединенных к поверхности MnO_2 в соответствии с реакциями:



Установлено [70, 79, 81], что гидратированный MnO_2 имеет отрицательный заряд на поверхности, близкий к нейтральному pH, то есть его $pH_{\text{тпз}}$ 2.3 — не способен адсорбировать анионы. Однако обладает высокой способностью адсорбировать катионы [83—85].

Авторы [79, 86] приводят $pH_{\text{тпз}}$ 2.3 для слоистой фазы δ - MnO_2 (бернссит), обладающей сильными катионообменными свойствами [87]. Значения в работе [88] $pH_{\text{тпз}}(MnO_2)$ 3.7 ± 0.4 , соответствовали полученным значениям, например, 2.8 ± 0.3 для синтетического MnO_2 [89] и от 2.0 до 4.5 для разных модификаций MnO_2 [90]. Еще более широкий спектр значения $pH_{\text{тпз}}$ для разных модификаций MnO_2 между 1.5 и 7.1 получили [91]. В работах ряда авторов приводятся следующие значения $pH_{\text{тпз}}$ (таблица 1.4).

Таблица 1.4

Значение величины $pH_{\text{тпз}}$ для разных модификаций MnO_2

Модификация Ссылка	α - MnO_2	β - MnO_2	γ - MnO_2	δ - MnO_2
[69]	4.5	4.6	3.3—5.0	1.5—3.0
[80]	4.5	7.3	5.5	1.5
[92]	3.48—3.58	4.43	3.65	0.67

В работе [93] обобщаются полученные данные величины $pH_{\text{тпз}}$ для бернссита δ - MnO_2 (табл. 1.5) и приводятся значения констант кислотно-основных равновесий $pK_1 = 0.5 \pm 0.1$ и $pK_2 = 4.9 \pm 0.1$.

В работе [94] определяли $pH_{\text{тпз}}$ для Mn_3O_4 синтезированного из $Mn(CH_3COO)_2$ и NaOH или $(CH_3)_4NOH$. Установлено, что Mn_3O_4 синтезированный добавлением NaOH имеет $pH_{\text{тпз}}$ 4.3 (рис. 1.13), в случае добавления $(CH_3)_4NOH$ $pH_{\text{тпз}}$ увеличивалась до 4.9—5.5.

Таблица 1.5

Поверхностные свойства δ - MnO_2

Ссылка	Площадь поверхности $S, \text{м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$	Обменная емкость, $\text{ммоль} \cdot \text{л}^{-1}$	$\text{pH}_{\text{тлз}}$
[89, 93]	—	—	2.8 ± 0.3
[95]	—	—	2.25—3.0
[96]	—	—	1.48
[97]	—	—	3.7 ± 0.4
[69, 93]	300	—	1.5 ± 0.5
[79, 93]	270	—	2.25
[93, 98]	277	—	2.3 ± 0.1
[93, 95]	49	8.05	2.5
[93]	72	2.39	2.7
[99]	57.9	—	2.0

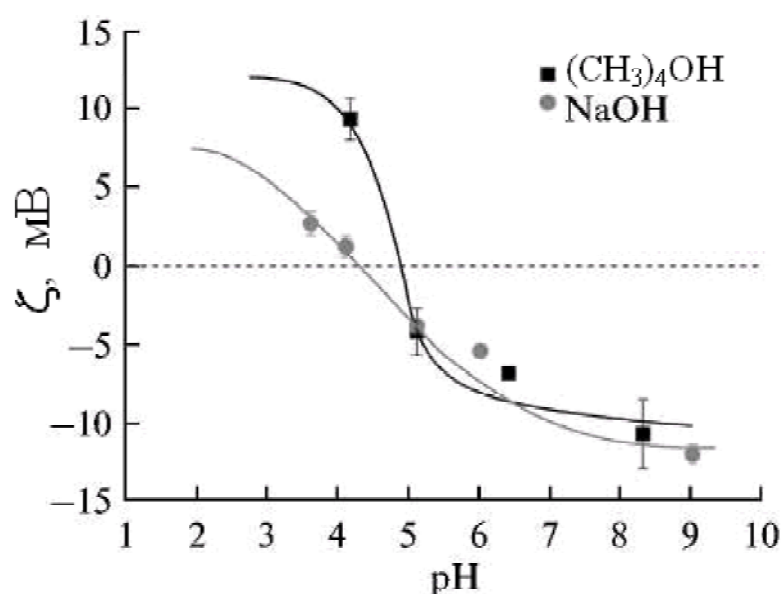


Рис. 1.13. Точки нулевого заряда, образцов Mn_3O_4 синтезированных с использованием NaOH (●) и $(\text{CH}_3)_4\text{NOH}$ (■) [94].

Синтетический MnO_2 , полученный окислением перманганата перекисью в щелочной среде, а также $MnSO_4$ в кислой среде, имеет совершенно разные поверхностные и адсорбционные свойства [77].

В работах [100—103] приводятся сведения о значениях величины $pH_{ТНЗ}$ для оксидов марганца: $pH_{ТНЗ}(MnO_{1.88}) \leq 2.4$, $pH_{ТНЗ}(MnOOH)$ 6.2—8.5, $pH_{ТНЗ}(Mn_3O_4) \geq 10$, $pH_{ТНЗ}(MnO_2)$ 5.3—7.7. Автор [104] провел обобщение значений $pH_{ТНЗ}$ для разных оксидов металлов, в том числе и для оксидов марганца (таблица 1.6).

Таблица 1.6

Значения величины $pH_{ТНЗ}$ для оксидов марганца [104]

Формула	Название, способ получения	$pH_{ТНЗ}$
MnO	синтетический	5.5
$Mn(OH)_2$	синтетический	7
Mn_3O_4	гаусманит	> 10
Mn_3O_4	синтетический гаусманит	5.7
Mn_2O_3	синтетический биксбиит	4.7
$MnOOH$	манганит	7.4
$MnOOH$	синтетический гроутит	9.6
$MnOOH$	синтетический манганит	6.3—8.3
$MnOOH$	натуральный манганит	5.4
MnO_2+MnO	синтетический	5
$Mn_2O_3+MnO_2$	синтетический	6
$MnO_{1.9-1.95}$	синтетический аморфный	2
MnO_2	синтетический гидролизный	4.6

Постепенное увеличение значения величины $pH_{ТНЗ}$, от неполярного значения у δ - MnO_2 к полярному значению у β - MnO_2 , определяется «объемным полем», увеличивающимся по мере уменьшения числа ионов металла в кристаллической решетке (рис. 1.14).

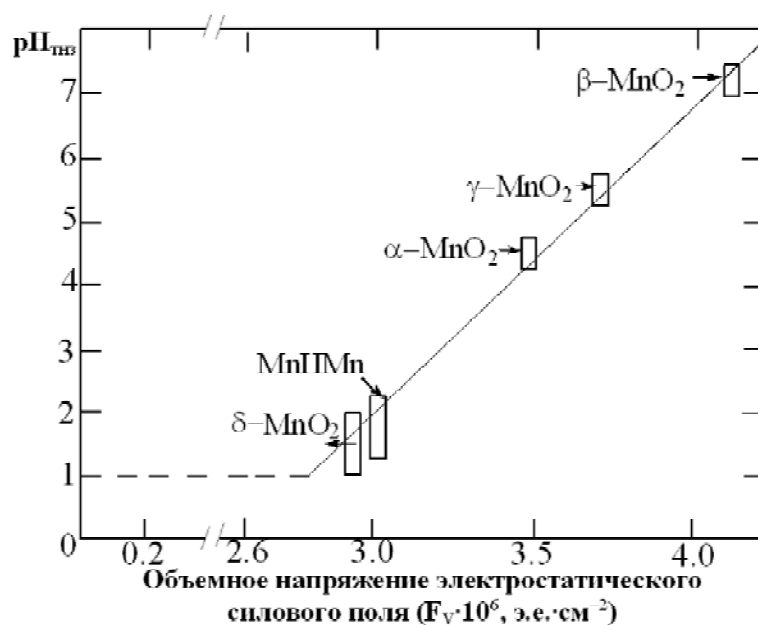


Рис. 1.14. График зависимости величины $pH_{тнз}$ от объемной напряженности электростатического силового поля [69].

Более плотно упакованные и полярные оксиды имеют больший положительный заряд в нейтральном pH, так что более полярный $\beta\text{-MnO}_2$ свяжет органические соединения сильнее, чем другие модификации MnO_2 в естественных условиях. Это проверено экспериментально, как и восстановление оксидов марганца до Mn^{2+} в присутствии органических соединений [65]. Полученные величины $pH_{тнз}$ (таблицы 1.3—1.6) могут способствовать определению оксидов марганца, а также нахождению наиболее оптимальных параметров (величины pH) для их растворения.

1.4.2. Кинетика взаимодействия оксидов марганца с кислотными растворами электролитов как гетерогенный процесс

Влияние разных условий на кинетику растворения оксидов марганца — предмет ряда исследований [105—119], в которых показано, что Mn_3O_4 , Mn_2O_3 , MnO_2 в растворах серной и азотной кислот низкой концентрации растворяются с диспропорционированием — образованием разных

гидратированных форм MnO_2 , то есть растворение протекает неполно [120—125].

1.4.2.1. Основные экспериментальные исследования

В последние годы возрос интерес к совмещению процессов восстановления оксидов марганца и сернокислотного выщелачивания.

Из органических восстановителей — альдегидов, углеводов, кислот и спиртов — наиболее эффективными оказались последние [126, 127, 378]. Недостаток метода — дороговизна данных органических соединений, которые при выщелачивании марганца полностью разрушаются и не подлежат регенерации.

Предложено [126, 128—133] в качестве восстановителя роданидные соли щелочных металлов или аммония. Недостаток метода — образование стойких комплексов с марганцем и другими металлами, и как следствие приводит к увеличению концентрации примесей в растворе.

Грузинские авторы [134] применяют при выщелачивании продукт кислотного гидролиза H_2SO_4 и древесных опилок. Преимущество — исключение применения сложного оборудования и высокой температуры.

Изучен [135] способ перевода Mn(II) и восстановления MnO_2 углем в кислой среде, позволяющий увеличить скорость выщелачивания при 73—93°C, $C(\text{кислоты})$ — не менее 100 г·дм⁻³ и зависящей от соотношений $\text{C} : \text{MnO}_2$.

Обработка тонко измельченной оксидной руды травильными растворами [136, 137, 378], содержащими до 10% H_2SO_4 и 15—20% FeSO_4 , обеспечила извлечение 95% марганца. При этом FeSO_4 используется в качестве восстановителя и сульфатсодержащего компонента [138]. Недостаток способа — высокий расход восстановителя и сложность транспортирования кислых растворов.

Предложен способ использования соединений Fe^{2+} [139, 140] при pH 2.0—2.6 с последующим увеличением до pH 2.9—3.2 [138]. Из раствора осаждают чистый марганцевый концентрат.

В качестве восстановителей используют [141, 142] сульфиды металлов — продуктами обогащения халькозина и борнита при 90—100°C и при молярном соотношении марганца к сульфидам металлов.

Авторы [143—146] проводят восстановительное выщелачивание в присутствии пирита FeS_2 или ZnS , PbS , MoS и CuS , в составе концентратов, получаемых на предприятиях Красноярского края. Выщелачивание при $C(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1.0—1.1$ М и 70—95°C с добавкой пирита [143, 144] позволяет получать растворы с $C(\text{MnSO}_4) > 60$ г·дм⁻³.

Известны схемы выщелачивания с использованием металлического восстановителя, содержащего марганец и железо [147—152, 378].

Авторы [152] проводили восстановление оксидного марганцевого сырья одновременно с выщелачиванием марганца.

В качестве восстановителя [153, 154] используют отходы производства, содержащие железо (например, стружку, скрап и др.).

Для полного растворения оксидов марганца предложено использовать органические и неорганические восстановители [125, 118—120].

Изучена кинетика [108] выщелачивания MnO_2 оксидом серы (IV). Скорость химического процесса ограничено площадью поверхности MnO_2 , $E_a = 35.9$ кДж·моль⁻¹, величина константы скорости реакции 10^{-3} см·с⁻¹. Лимитирующая стадия — электрохимическая реакция на поверхности по уравнению Батлсра—Фольмсра [108]. Результаты теоретического анализа электрохимической реакции согласуются с экспериментальными данными: $dn(\text{MnO}_2) / d\tau = kK_a^{0.5} A_c [\text{SO}_2]_{\text{total}}^{0.5} ([\text{H}^+] / ([\text{H}^+] + K_a))^{0.5}$, где n — число молей растворенного вещества, моль; τ — время, с; k — константа скорости реакции, см·с⁻¹; K_a — константа адсорбции ионов водорода; 0.5 — порядок реакции; $[\text{H}^+]$ — концентрация ионов водорода в растворе, моль·л⁻¹; $[\text{SO}_2]$ — концентрация оксида серы (IV).

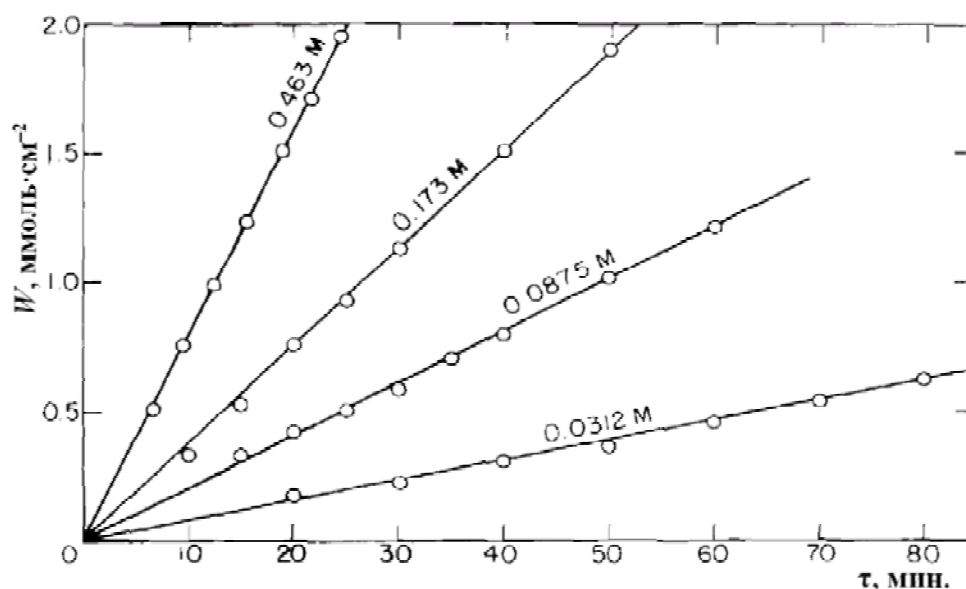


Рис. 1.15. Кинетические кривые растворения MnO_2 при разных концентрациях SO_2 (25°C , скорости вращения мешалки — 500 мин^{-1}).

Изучена [105] кинетика растворения MnO_2 в SO_2 (рис. 1.15). Рассчитанная $E_a = 4.5 \pm 0.2 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$ свидетельствует о диффузионном процессе протекания реакции — вследствие плохого перемешивания [105].

Изучена [155] кинетика выщелачивания пиролюзита из марганецсеребряных руд растворами H_2SO_4 в присутствии пероксида водорода (H_2O_2). Установлено, что $[\text{H}_2\text{SO}_4]$ влияет на скорость выщелачивания. $n(\text{H}^+) = 0.95$ при $C(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0.55\text{—}1.60 \text{ M}$. Скорость выщелачивания возрастает с увеличением концентрации H_2O_2 (эффект уменьшается из-за разложения H_2O_2). Скорость взаимодействия сильно зависит от скорости перемешивания — оптимальная скорость перемешивания — 950 мин^{-1} . Размер частиц влияет на процесс выщелачивания, который прямо пропорционален обратному квадрату среднего начального диаметра частицы. Температура не существенно влияет на процесс растворения в присутствии H_2O_2 , протекающем при 298 K . Процесс растворения описывается кинетической моделью: $1 - (2/3x) - (1-x)^{2/3} = W\tau$, где x — доля растворенного вещества; W — скорость растворения, мин^{-1} ; τ — время, мин. Рассчитана энергия активации процесса $E_a = 4,45 \pm 0,3 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ ($30\text{—}60^\circ\text{C}$).

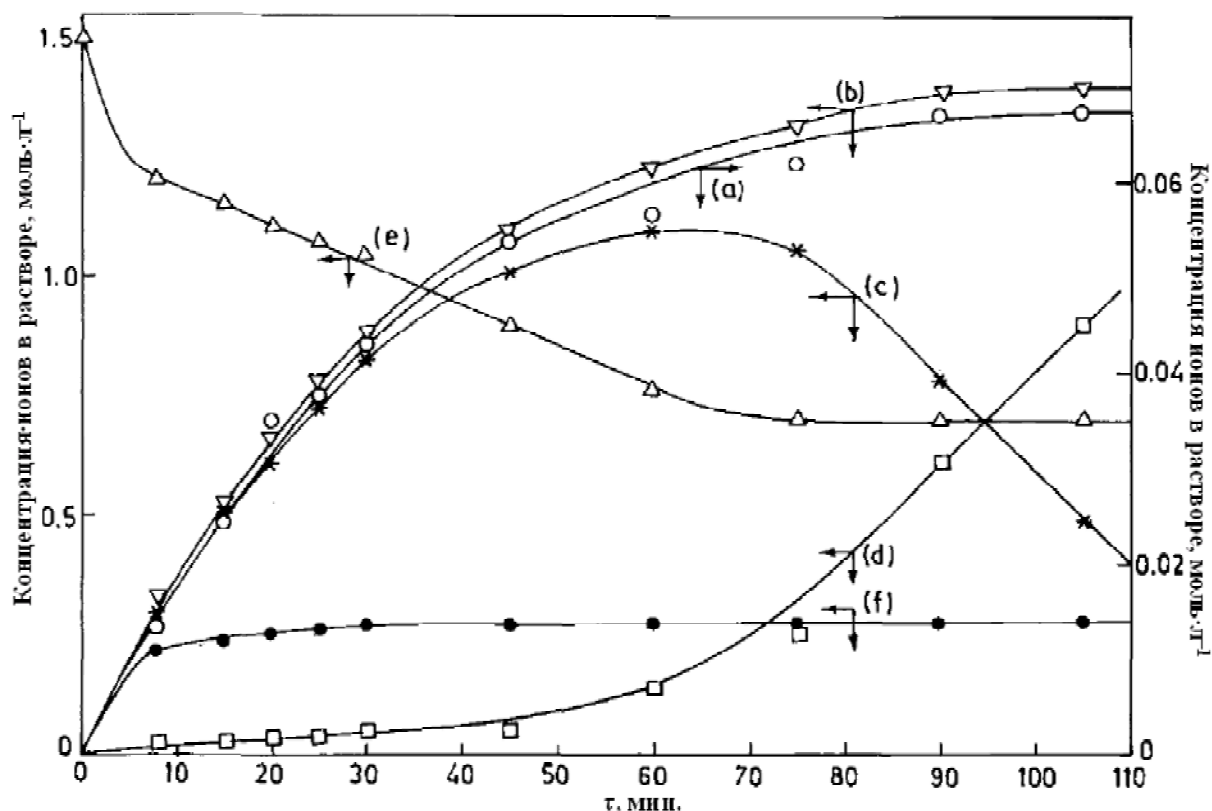


Рис. 1.16. Растворение $\text{MnO}_2\text{—FeS}_2$ в $0.1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ при 100°C . Руды MnO_2 10 г, руды FeS_2 10 г, H_2SO_4 1.5 л: (a) $[\text{Mn}^{2+}]$, (b) $[\text{Fe}_T] \times 10^{-2}$, (c) $[\text{Fe}^{3+}] \times 10^{-2}$, (d) $[\text{Fe}^{2+}] \times 10^{-2}$, (e) $[\text{H}_2\text{SO}_4] \times 10^{-1}$ и (f) $[\text{SO}_4^{2-}]$.

Кинетика и механизм растворения MnO_2 в H_2SO_4 в присутствии пирита (FeS_2) с учетом электрохимических процессов [156] протекает по реакции: $\text{FeS}_2 + 7.5\text{MnO}_2 + 14\text{H}^+ \rightarrow 7.5\text{Mn}^{2+} + \text{Fe}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O} + 2\text{SO}_4^{2-}$. Механизм, осуществляется за счет восстановления иона Fe^{2+} в течение всего времени окисления FeS_2 . Скорость растворения контролируют через образование S^0 или SO_4^{2-} . Установлено, что марганец растворяется с той же скоростью, что и FeS_2 при окислении ионами Fe^{3+} . Данные представлены на рис. 1.16.

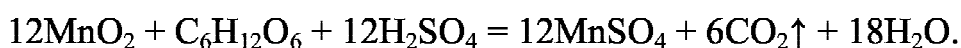
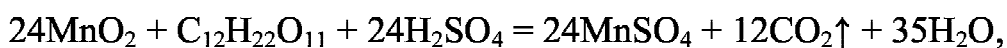
В работе [157] изучена кинетика растворения марганцевой руды, с низким содержанием MnO_2 и примесями пирита FeS_2 , в растворах H_2SO_4 при высоком давлении кислорода в автоклаве. Полное извлечение марганца достигнуто при 220°C , $p(\text{O}_2) = 15$ бар через 30 мин. после выщелачивания и молекулярном соотношении по весу $\text{MnO}_2/\text{FeS}_2$ равного 1 : 0, $r = 64$ мкм.

Скорость растворения MnO_2 в $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ описывается уравнением $1 - (1 - x)^{1/3} = W\tau$ [158]; $n(\text{SO}_3^{2-}) = 1$, $n(\text{MnO}_2) = 0.5$. Концентрация аммиака и $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ не влияет на растворение MnO_2 в исследуемом диапазоне; $E_a = 62 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$. Продукты восстановления — Mn^{2+} , Mn^{3+} , Mn^{4+} .

Изучена [159] кинетика растворения MnO_2 в тетрахлорфеноле и трихлорфеноле при разных условиях. Скорость реакции изменялась в зависимости от величины pH раствора.

Исследовали [160] процесс растворения при 700°C — прокаленных кальцинированных марганцевых руд в растворах CH_3COOH . Найдено, что скорость растворения увеличивается с увеличением температуры, скорости перемешивания, времени реакции и концентрации кислоты, а также с уменьшением размера частиц руды. Процесс растворения — модель гомогенного псевдо первого порядка. $E_a = 25.51 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$. Оптимальные параметры растворения: 50°C , тв : ж = 0.5—2.0 г на 100 мл раствора, скорость перемешивания 300—1050 мин^{-1} , $C(\text{CH}_3\text{COOH}) = 0.3\text{—}5.0 \text{ М}$.

Изучен [161, 162] способ переработки оксидомарганцевой руды (содержащей примеси Fe и Al) с помощью сточных вод спиртовой патоки (мелассе) с разбавленной H_2SO_4 в качестве восстановителей при разных условиях ($C(\text{H}_2\text{SO}_4)$, доз мелассы, температуры, времени). Оптимальные условия: $C(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1.90 \text{ М}$ и соотношение мелассы (сахарозы [163] или глюкозы [164]) в сточных водах [165] (рис. 1.17) спирта к пиролюзиту $2 \text{ мл}\cdot\text{г}^{-1}$ в течение 120 мин при 90°C . Описывается процесс реакциями:



Полученные данные (рис. 1.17) перестраивались в координатах $1 - 2x/3 - (1 - x)^{2/3}$ от d_0, C_n, C_w . $E_a = 57.50 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$, $n(\text{H}^+) = 0.52$ в H_2SO_4 , химическая потребность в кислороде (ХПК = 0.90) спиртовой мелассы сточных вод. Предложена формула для расчета скорости растворения в

патоке: $k_d = \frac{k_0}{r_0^2} \exp\left(-\frac{57500}{RT}\right) [\text{H}^+]^{0.52} C_w^{0.90}$, где k_d — скорость реакции, мин^{-1} ;

k_0 — кинетическая константа, $\text{мм}^2 \cdot (\text{моль} \cdot \text{л}^{-1})^{-0.52} \cdot (\text{г} \cdot \text{л}^{-1})^{-0.9} \cdot \text{с}^{-1}$; r_0 — начальный радиус пиролюзита, мм ; $[\text{H}^+]$ — концентрация ионов водорода, $\text{моль} \cdot \text{л}^{-1}$.

Кинетический анализ показал, что процесс выщелачивания протекает с помощью диффузии через слой нерастворимых сопутствующих полезных ископаемых. Процесс выщелачивания может быть описан следующей кинетической моделью:

$$1 - \frac{2}{3}x - (1-x)^{2/3} = \frac{119.09}{r_0^2} \exp\left(-\frac{57500}{RT}\right) [\text{H}^+]^{0.52} C_w^{0.90} \tau, \quad \text{где } x \text{ — доля}$$

растворенного оксида, дол. ед. Данный процесс контролируется диффузией через (золь)/инертный слой, состоящий из связанных минералов.

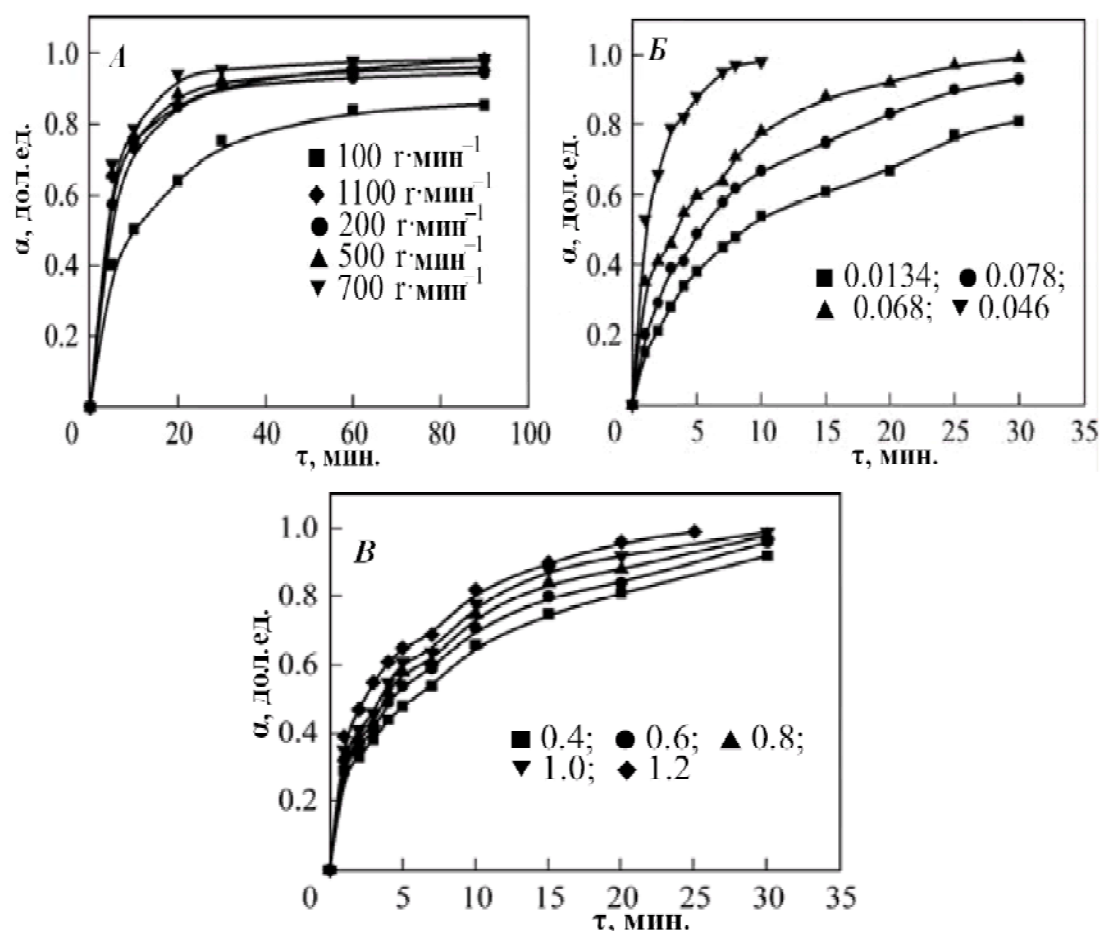


Рис. 1.17. Кинетические кривые растворения MnO_2 в сернокислых растворах спиртовой мелассы сточных вод: *A* — скорость перемешивания; *B* — влияние размера частиц (d_0 , мм); *B* — влияние концентрации H_2SO_4 (C_n , $\text{моль} \cdot \text{л}^{-1}$).

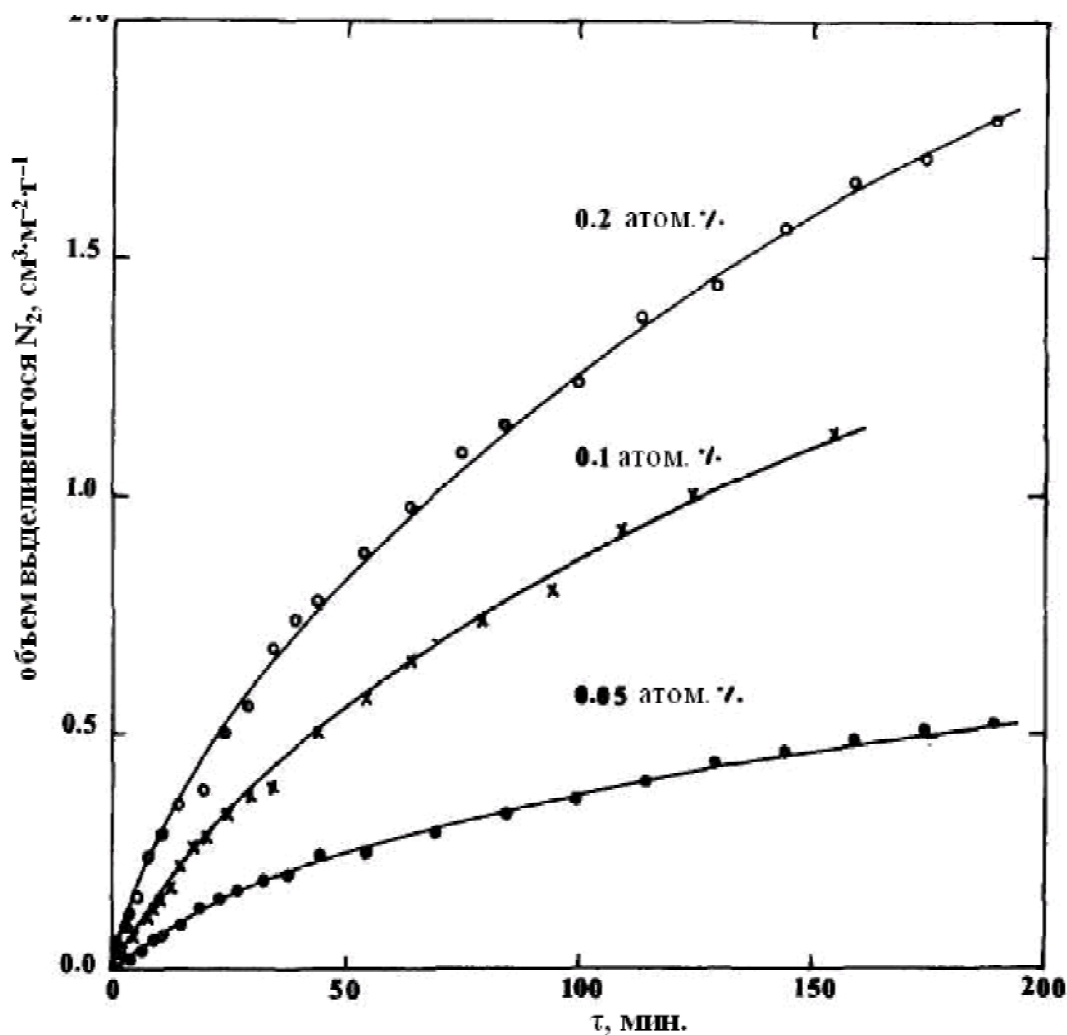


Рис. 1.18. Кинетические кривые растворения MnO_2 в гидразине в зависимости от концентрации гидразина (в %).

Изучена [166] скорость растворения MnO_2 в гидразине. Полученные экспериментальные данные приведены на рис. 1.18.

Дрочман, [167] суммировал разные факторы, затрагивающие темп растворения MnO_2 гидразином. Исследована [168] скорость восстановления образцов MnO_2 растворяемого в гидразине путем определения выделяющегося свободного азота.

Раствор [169] для выщелачивания оксидно-марганцевых руд, содержащий в качестве неводного растворителя этиленгликоль при соотношении компонентов — H_2SO_4 — 19—20%, этиленгликоль — 30—80%, вода — остальное. Данный метод производит полное растворение оксидов марганца за счет поверхностного восстановления MnO_2 .

Авторы [170] исследовали кинетические процессы окисления йодидов синтетическим бернесситом ($\delta\text{-MnO}_2$) в перхлорате в диапазоне величин рН 4—8. Установлено, что скорость окисления йода бернесситом уменьшается с увеличением ионной силы, что приводит к образованию более низкой концентрации йодата ($n(\Gamma) = 37$). Реакция описывается уравнением $\frac{-d[\Gamma^-]}{dt} = k'_{\text{obs}}[\Gamma^-]^2 = k_{\text{obs}}[\Gamma^-]^2[\text{MnO}_2] = k[\text{H}^+]^n[\Gamma^-]^2[\text{MnO}_2]$, где k_{obs} — функция от величины рН раствора (рН 2.3), k — константа скорости, мин^{-1} и протекает реакция по схеме: $\text{MnO}_2 + 2\Gamma + 4\text{H}^+ \rightarrow \text{Mn}^{2+} + \text{I}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$.

Известно [171], что $\text{MnO}_2 \cdot \text{aq}$ растворяется в щелочном растворе формальдоксима.

Некоторые органические кислоты могут способствовать увеличению скорости выщелачивания оксида марганца. В таблице 1.7 и таблице 1.8 представлены данные по оценке скорости растворения W MnO_2 в растворах этилендиаминтетрауксусной (ЭДТА), азотной, щавелевой и лимонной кислотах [172].

Таблица 1.7

Начальные скорости растворения MnO_2 в разных кислотах при рН 2

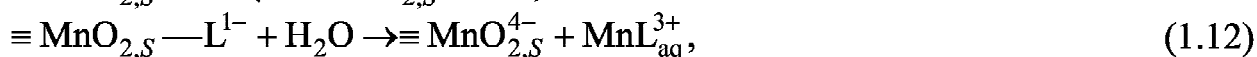
Кислота	ЭДТА	Азотная	Щавелевая	Лимонная
W , мм/м ² /ч	5.176	0.0025	1.350	0.126

Таблица 1.8

Значения начальных скоростей растворения MnO_2 в растворах лимонной кислоты разных концентраций при рН 2

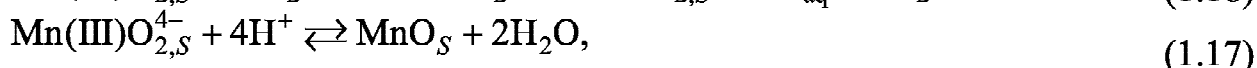
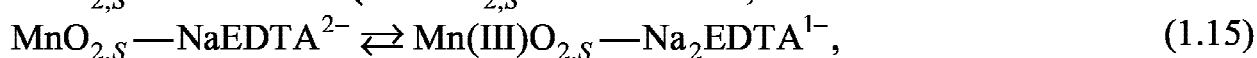
Концентрация, ммоль·л ⁻¹	0	0.05	0.1	0.2
W , мм/м ² /ч	0.0025	0.0209	0.126	0.254

Лимонная и щавелевая кислоты могут способствовать лиганд-промотерному растворению. Авторы [172] предлагают модель растворения MnO_2 в растворах лимонной и щавелевой кислот:



где L — цитратный или оксалатный лиганд. Реакция (1.11) предполагает связывание лигандов на поверхности, (1.12) — включение растворенного марганца с твердым телом, (1.13) — поверхностное восстановление.

Для ЭДТА был предложен механизм растворения, который может протекать содействием лиганда и восстановительного растворения:



где $\text{Na}_2\text{EDTA}^{1-}$ и NaEDTA^{2-} — общий вид ионов ЭДТА в растворе при низких pH. Уравнение (1.15) является реакционным шагом электронного перехода Mn(IV) в Mn(III). Третий шаг является медленным и протекает с ограничением скорости. Так как Mn(III) неустоек и превращается в растворе в Mn(II) уравнение (1.17). Данные механизмы рассматриваются в работе [173].

Стоун [174] исследовал кинетику (рис. 1.19) растворения Mn_2O_3 и MnO_2 в органических растворителях (гидрохиноне (HQ), малоновой кислоте) и предложил механизм растворения оксидов марганца в гидрохиноне. Порядок 0.77 определяли по самому высококонцентрированному раствору гидрохинона (HQ) — $10.0 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ (автор объясняет такой порядок тем, что порядок по реакции должен рассчитываться при еще более высокой концентрации гидрохинона и порядок должен быть еще ниже, чем 0.77, если выбранная им модель верна).

Влияние pH на скорость растворения MnO_2 показало, что скорость реакции увеличивается по мере увеличения концентрации ионов водорода. Средний диапазон вариации из трех данных составляет 0.46. Предложена формула вычисления скорости реакции от величины pH: $k_{\text{exp}} = k_p [\text{H}^+]^{0.46}$.

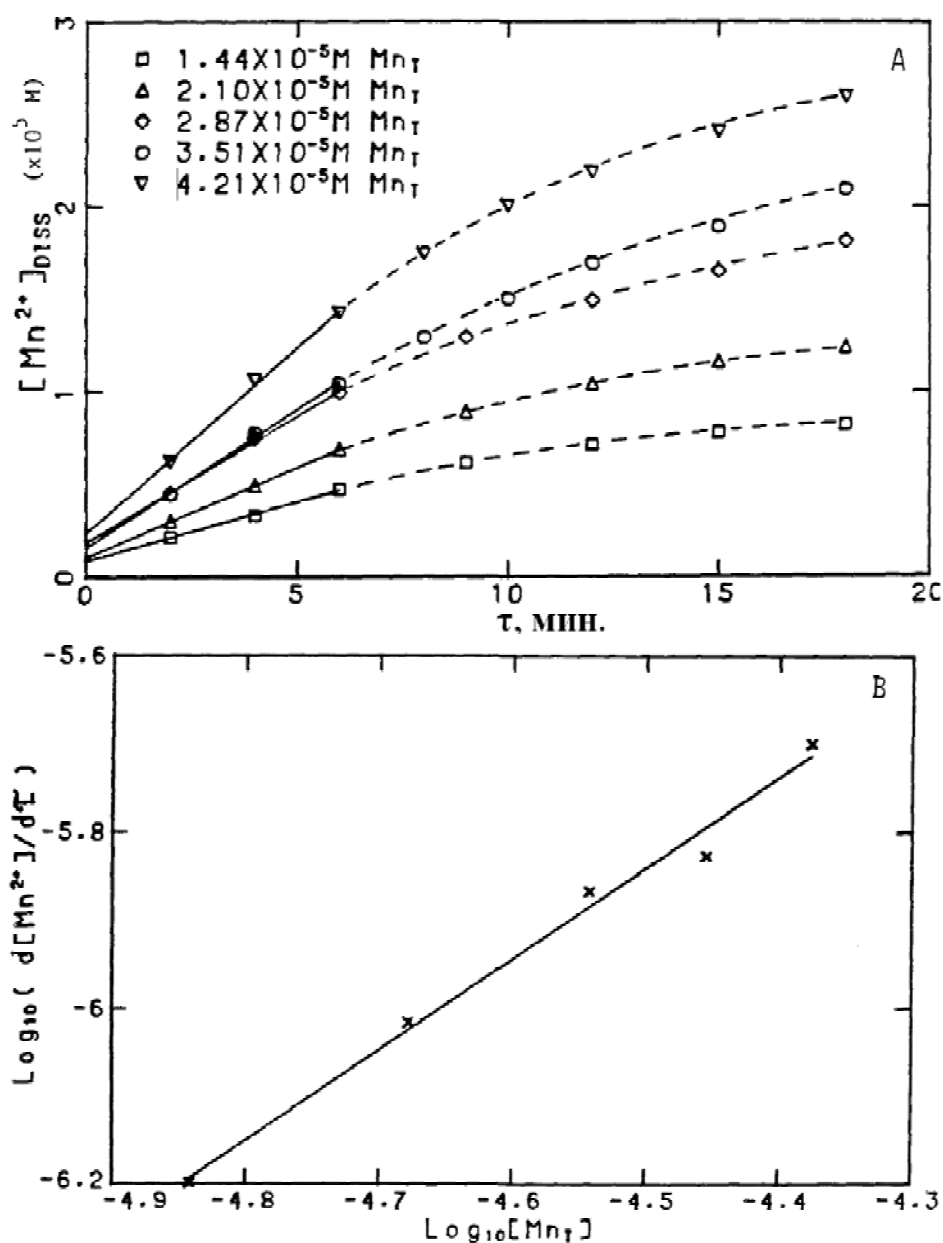


Рис. 1.19. Кинетические кривые: *A* — зависимость $[Mn^{2+}]$ от времени растворения навески в мин.; *B* — обработка данных уравнением Вант-Гоффа для определения порядка по отношению к начальной навески MnO_2 .

Рассчитана $E_a = 37.00 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$. Предложена эмпирическая формула: $d[Mn^{2+}]/d\tau = k_1[H^+]^{0.46}[HQ]^{1.0}(Mn_T - [Mn^{2+}]_{diss})^{1.0}$ при $[HQ] = (2-6) \cdot 10^{-4} M$, рН 6.5—8.5 и $[Mn_T] = (1.4-4.2) \cdot 10^{-5} M$ и $k_1 = 8 \cdot 10^3 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$. При более высоких значениях гидрохинона порядок становится меньше 1.0.

Стоун [174] провел кинетические исследования по растворению MnO_2 в органических кислотах и рассчитал значения констант скоростей реакции (таблица 1.9).

Из табличных данных следует, что способность органических кислот к взаимодействию с MnO_2 зависит от наличия и типа заместителей в молекуле кислоты.

Таблица 1.9

Расчет констант скоростей растворения (k_x) MnO_2 в органических кислотах при величине pH 7.2

Кислота	Константа скорости, k_x , л·моль ⁻¹ ·с ⁻¹
Аскорбиновая кислота	$2 \cdot 10^1$
Тиосалицилат	2.68
Гидрохинон	2.33
2,5-дигидроксибензойная кислота	1.72
Ванильная кислота	$3.25 \cdot 10^{-2}$
3,5-дигидроксибензойная кислота	$1.24 \cdot 10^{-2}$

В работах [175, 176] исследована кинетика растворения оксидов марганца (III,IV) в сернокислых растворах с добавлением комплексона — этилендиаминтетраацетата (ЭДТА) (рис. 1.20).

Реакция обратимая, первого порядка и описывается уравнением $\ln(1 - \alpha - \alpha_\infty) = -W\tau$, где $W \approx 0.15 \pm 0.02$ мин⁻¹, $n_{H_3L} = 0.15 \pm 0.1$, (скорость процесса не зависит от концентрации комплексона), оптимальное значение pH 1.5–2.5 и $E_a(MnO_2) = 85 \pm 2$ кДж·моль⁻¹. Скорость растворения описывается уравнением вида: $W = W^0 [MnHL^-] / ([MnHL^-](K_3[H_3L^-] + 1) + (K_2[A^-] + 1))$ из которого следует, что W увеличивается с ростом $[MnHL^-]$.

До сих пор не получены кинетические параметры, которые позволяют определять природу лимитирующей стадии процесса растворения [107, 109, 111, 114, 116, 120, 177].

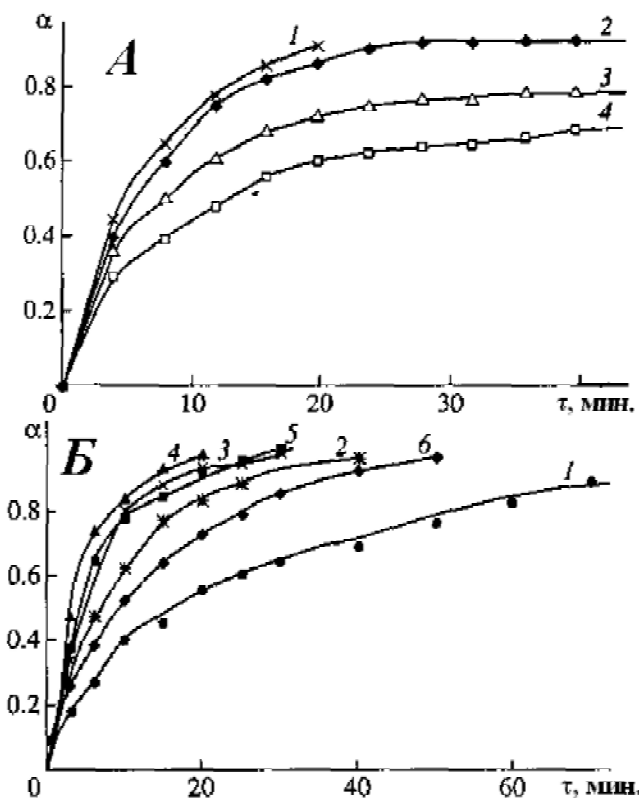


Рис. 1.20. Кинстические кривые (α — τ) растворения MnO_2 в сернокислых растворах, содержащих ЭДТА: *A* — рН 4.4, 323 К, $[ЭДТА] \times 10^3 = 15$ (1), 10 (2), 7.5 (3), 5.0 (4) М; *B* — 303 К, $[ЭДТА] = 4 \cdot 10^{-3}$ М, $[H_2SO_4] = 9.0$ (1), 4.0 (2), 2.5 (3), 0.5 (4), 0.25 (5), 0.05 (6) г-экв·л⁻¹.

1.4.2.2. Эмпирические уравнения зависимости удельной скорости от разных параметров (концентрация кислот, температура, величина рН)

Влияние концентрации и адсорбции ионов H^+ на скорость растворения оксидов. При анализе данных по влиянию концентрации ионов H^+ на кинетику растворения следует, что скорость процесса в первом приближении описывается уравнением [67, 68, 264, 265, 379]:

$$W = \frac{a}{1 + b \frac{[H^+][A^-]}{[H^+][A^-]}}, \quad (1.18)$$

где a , b — постоянные, определяющие зависимость скорости растворения от концентраций кислоты и анионов при постоянной температуре. Определение указанных параметров возможно несколькими методами [172]:

1. Построение графической зависимости $W—[H^+]$ (метод Берка).
2. Представление данных в координатах $\left(\frac{[H^+]}{W}\right)—W$ (метод Хайса).
3. Построение данных в координатах $\left(\frac{1}{W}\right)—\left(\frac{1}{[H^+]}\right)$ (метод Лайнуивера).

С повышением концентрации ионов водорода скорость растворения увеличивается, при этом наблюдается линейная зависимость между удельной скоростью растворения [379] и рН.

Величина формального порядка реакций по ионам водорода $n(H^+)$ при растворении оксидных фаз равна ≈ 0.5 [68, 173, 124, 177—200, 261, 264, 372, 379]. В случаях осложнения растворения процессами гидратации, окисления-восстановления, комплексообразования и другими факторами величина формального порядка реакции по кислоте принимает разные значения.

Влияние температуры на процесс растворения оксидов в кислотах. Установлено, что скорость растворения увеличивается с ростом температуры электролита и E_a составляет $40—90$ кДж·моль⁻¹ [177, 180—182, 201], что близко к энергии активации твердофазного восстановления.

Влияние состава электролита и комплексообразования на скорость растворения оксидов описано в работах [186—225], из которых следует, что добавление в электролит анионов и образование прочных комплексов ускоряет процесс растворения оксидов металлов [378].

Кислотно-основные свойства оксидов и гидроксидов металлов. Строение двойного электрического слоя (ДЭС) и теория связанных мест [180, 217—237] позволили количественно описать ионную часть ДЭС и адсорбционные явления на границе раздела оксид/электролит, с этой целью широко используется компьютерное моделирование [238].

Кислотно-основные свойства поверхности оксидов регулируют протекание равновесных процессов на границе оксид/раствор. В это понятие включается сила кислотных (основных) центров, которая характеризуется обычно функцией Гаммета (H_0) [265] — мера силы кислоты H_0 (для 100% H_2SO_4 $H_0 = 11.93$) [239—241, 265]. Предложено несколько теорий растворения оксидов металлов, которые рассмотрены в довольно большом количестве статей [125, 177, 180, 232—240, 242—249, 265].

1.4.2.3. Химические теории растворения оксидных фаз

Теория Нернста [250, 265]. До сих пор в литературе для расчета удельной скорости растворения твердых веществ (солей, оксидов и др.) использовалось математическое выражение, предложенное Нернстом и Нойенсом. Согласно этой теории диффузия ионов на границе раздела фаз оксид/электролит является лимитирующей стадией при растворении твердого тела:

$$\frac{d\alpha}{d\tau} = D_{\text{диф}} \frac{C_{\text{нас}} - C_v}{V\delta}, \quad (1.19)$$

где α — доля растворенного вещества, τ — время, $D_{\text{диф}}$ — коэффициент диффузии ионов, $C_{\text{нас}}$ — концентрация ионов при насыщении раствора, C_v — концентрация ионов в объеме раствора, V — объем раствора, δ — толщина двойного электрического слоя.

Уравнение (1.19) не позволяет полностью описать все кинетические закономерности растворения, поэтому используют выражение вида (1.20) [239, 250, 251, 265] в котором движущей силой растворения является разность концентраций при насыщении раствора возле поверхности оксида и в объеме раствора:

$$d\alpha / d\tau = R(C_{\text{нас}} - C_v)^n, \quad (1.20)$$

где R и n — константы, не зависящие от гидродинамического режима.

Теория не позволяет объяснить высокие опытные значения энергии активации растворения (70 ± 2 кДж·моль⁻¹), которые в значительной степени превышают E_a процесса при диффузном механизме (17 ± 2 кДж·моль⁻¹). На практике уравнения (1.19) и (1.20) применяются в редких случаях, так как входящие в них константы зависят от времени растворения и структуры твердой фазы [240]. Кабаи модифицировал уравнения (1.19) и (1.20), которые записывают в дифференциальной и интегральной формах [240]:

$$\frac{d\alpha}{d\tau} = W \frac{j}{1-j} (1-\alpha), \quad \alpha = 1 - \exp(-W\tau)^i \quad (1.21)$$

где j и i — постоянные, зависящие от состава и состояния системы.

Уравнения (1.20) и (1.21) показывают распределение концентрации растворенного вещества на определенном расстоянии от поверхности твердой фазы и не отражают изменения концентрации во времени [240].

Электрохимическая модель растворения оксидов

Теория сопряженного перехода катионов и анионов (теория Вермилия) [221, 222, 225, 252, 253]. Кинетика растворения оксидов в растворах комплексообразующих агентов определяется электрохимическим процессом, включающим две сопряженные реакции перехода ионов металла и кислорода в раствор. Теория позволяет объяснить ряд особенностей процесса растворения оксидов металлов [265].

Влияние потенциала [125, 177, 180, 222, 231—240, 242—243, 265] от скорости растворения устанавливает зависимости, используя следующие допущения [265]:

- 1) процесс растворения необратим;
- 2) концентрации ионов на поверхности оксидной фазы равны;
- 3) скорость выхода анионов и катионов из узлов кристаллической решетки одинакова ($i_O = i_K$) и описывается уравнением Фольмера:

$$i_K = k_K^0 [K] \exp\left(\frac{\beta_+ z_+ F}{RT} E\right), \quad (1.22)$$

$$i_{\text{O}} = k_{\text{O}}^0 [\text{K}] \exp\left(-\frac{\beta_{-z_-} F}{RT} E\right), \quad (1.23)$$

где k_{K}^0 и k_{O}^0 — константы скорости выхода соответствующих ионов, $[\text{K}]$ и $[\text{O}]$ — их концентрации в оксиде.

С учетом указанных допущений Вермилия вывел уравнение, связывающее скорость растворения оксида с величиной потенциала:

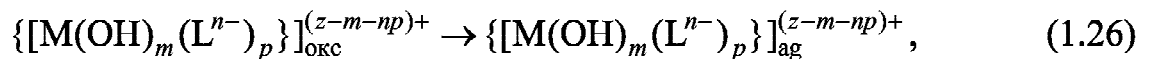
$$i_{\text{M}} = \frac{-2i_{\text{max}}}{\exp\left(-\frac{\beta_{-z_-} F}{RT} \eta\right) + \exp\left(\frac{\beta_{+z_+} F}{RT} \eta\right)}, \quad (1.24)$$

где η — перенапряжение ($\eta = E - E_{\text{max}}$, E_{max} — значение потенциала, соответствующее максимуму скорости растворения), i_{max} — максимальная скорость растворения.

Согласно данной теории скорость растворения оксидов в зависимости от потенциала проходит через максимум [225—227, 239, 240].

Влияние комплексообразования [180, 225—237, 243, 248—253].

Комплексообразование ускоряет растворение оксидов за счет ускорения выхода катионов металла из узлов кристаллической решетки (вначале происходит адсорбция лигандов, а затем их взаимодействие с поверхностными ионами металла и образование поверхности комплексов с последующим выходом последних в раствор) [265]:



где m — число ионов OH^- во внутренней сфере гидрокомплекса, n — заряд лиганда.

Порядки скорости растворения по ионам H^+ и лигандам рассчитывали:

$$n(\text{H}^+) = \left[\frac{\beta_{+}(z_{+} - m - np)}{\beta_{+}(z_{+} - m - np) - \beta_{-z_{-}}} \right] pg, \quad (1.27)$$

где g — показатель степени в уравнении адсорбции Фрейндлиха:

$$\alpha(\text{L}_{\text{адс}}^{n-}) = B\alpha^g(\text{L}_{\text{аг}}^{n-}). \quad (1.28)$$

Данная теория нуждается в дальнейшей разработке, так как она не в состоянии объяснить ряд экспериментальных фактов [180, 231, 265].

1) лимитирующей стадией растворения оксидов является выход катионов металла из узлов кристаллической решетки, т.е. при сдвиге потенциала в положительную область скорость растворения оксида должна возрастать, но экспериментально установлено, что скорость процесса лимитируется выходом кислорода (ОН⁻-групп) или внедрением в оксидную фазу протонов из водного раствора (для ряда оксидов (оксиды марганца, железа) скорость растворения увеличивается при смещении потенциала не в анодную, а в катодную область);

2) нельзя объяснить, почему присутствие комплексонов ускоряет выход кислорода;

3) растворение оксидов заметно ускоряется при интенсивном комплексообразовании и адсорбции.

Модели гетерогенной кинетики, используемые для расчета кинетических параметров [202, 253—270, 380]

Увеличение скорости процесса растворения оксидов во времени объясняется изменением величины поверхности образца за счет травления. Для интерпретации процесса растворения во времени можно предложить ряд моделей (табл. 1.7), описывающих развитие фронта реакции в ходе взаимодействия образца с электролитом и позволяющих определить явный вид функции $f(\alpha)$ от времени (τ). Если исходный оксид можно представить в виде плоской пластинки (электрода) и растворение ее идет равномерно, то доля растворенного вещества будет изменяться линейно в зависимости от времени: $\alpha = W\tau/r_0$ [202]. Если частица имеет сферическую форму, то зависимость α — τ будет описываться следующими уравнениями:

$$1 - (1 - \alpha)^{1/3} = W\tau / r_0, \quad (1.29)$$

$$\frac{d\alpha}{d\tau} = (W / r_0)(1 - \alpha)^{2/3}. \quad (1.30)$$

Кинетические модели растворения оксидов, учитывающие образование активных центров на поверхности сферических оксидных фаз, основываются на применимости математического аппарата, предложенного Дельмоном и Мампелем. Скорость растворения, согласно данной теории, определяется двумя параметрами: константой скорости возникновения зародышей — активных центров растворения W_g и константой скорости их растворения W_i .

Таблица 1.10

Уравнения гетерогенной кинетики, применяемые для описания процессов растворения оксидов [202, 253—270]

Вид уравнений	Дифференциальная форма	Интегральная форма	Зависимость α от приведенного времени $(\tau/\tau_{0.5})$
Первого порядка	$\frac{d\alpha}{d\tau} = W(1 - \alpha)$	$-\ln(1 - \alpha) = W\tau$	$\alpha = 1 - e^{-0.693(\tau/\tau_{0.5})}$
Сжимающейся сферы	$\frac{d\alpha}{d\tau} = W(1 - \alpha)^{2/3}$	$1 - (1 - \alpha)^{1/3} = W\tau$	$\alpha = 1 - [1 - 0.2063(\tau / \tau_{0.5})]^3$
Проута-Томкинса	$\frac{d\alpha}{d\tau} = W(1 - \alpha) \cdot \alpha$	$\ln\left(\frac{\alpha}{1 - \alpha}\right) = W\tau + B$	—
Ерофссва-Авраами	$\frac{d\alpha}{d\tau} = W(1 - \alpha) \times [-\ln(1 - \alpha)]^{\frac{n-1}{n}} = W(1 - \alpha)^b \cdot \alpha^a$	$-\ln(1 - \alpha) = W\tau^n$	$\alpha = 1 - e^{-0.693(\tau/\tau_{0.5})^n}$
Дельмона-Хилла	$\frac{d\alpha}{d\tau} = W(1 - \alpha) \times \sqrt{\Lambda^2 + \ln(1 - \alpha)} = W(1 - \alpha) \cdot a^m$	$-\ln(1 - \alpha) = \Lambda sh W\tau$	$\alpha = 1 - e^{-\Lambda sh[\tau/\tau_{0.5} \cdot arsh(0.693/\Lambda)]}$

1.5. Электрохимические характеристики оксидов марганца (фазовые диаграммы E —pH)

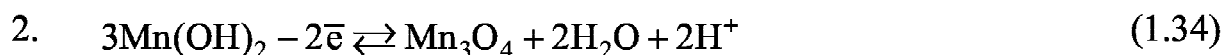
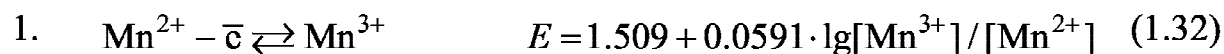
На рис. 1.24 нанесено семейство кривых, каждая из которых отвечает определенной активности соответствующих ионов (при этом для каждой кривой указано значение логарифма активности) [251, 271, 255]. Диаграммы используют для определения границ термодинамической устойчивости соединений и заключения о возможности протекания реакций. Потенциал такого электрода определяется уравнением:

$$E_{p(\text{OH}^-/\text{Me})} = E^\circ_{(\text{OH}^-/\text{Me})} - 0.059\text{pH} \quad (1.31)$$

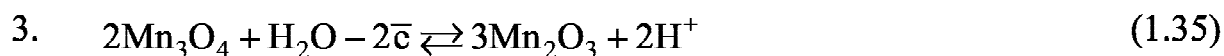
Линия равновесия имеет наклон относительно двух осей.

Приведенные уравнения выражают зависимость электродных потенциалов от активностей ионов и соотношения между активностями ионов, находящихся в равновесии с твердой фазой; активности ионов выделены фигурными скобками.

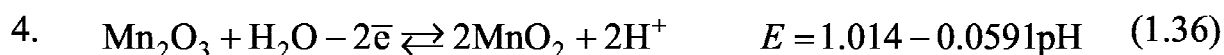
На рис. 1.21 изображена диаграмма E —pH для системы марганец—вода [251], которая позволяет определять области существования оксидов и гидроксидов марганца разных степеней окисления для предсказания продуктов и условий окисления марганца с термодинамической точки зрения. Более подробно реакции приведены в справочнике [213, 251].

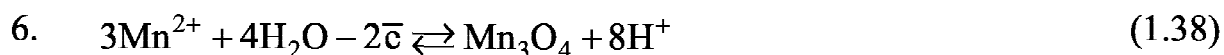
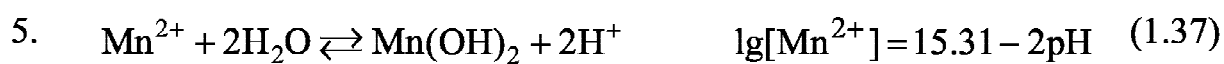


$$E = 0.462 - 0.0591\text{pH}$$

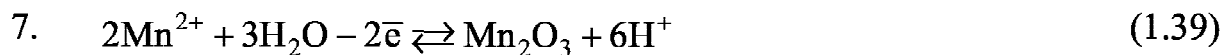


$$E = 0.689 - 0.0591\text{pH}$$

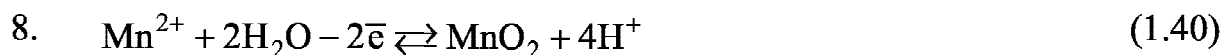




$$E = 1.824 - 0.2364\text{pH} - 0.0886 \cdot \lg[\text{Mn}^{2+}]$$



$$E = 1.443 - 0.1773\text{pH} - 0.0591 \cdot \lg[\text{Mn}^{2+}]$$



$$E = 1.228 - 0.1182\text{pH} - 0.0295 \cdot \lg[\text{Mn}^{2+}]$$



$$E = 0.948 - 0.2364\text{pH} - 0.0591 \cdot \lg[\text{Mn}^{3+}]$$

Анализ диаграммы позволит четко проследить условия существования разных марганецсодержащих фаз в зависимости от окислительно-восстановительного потенциала и концентрации водородных ионов в растворе.

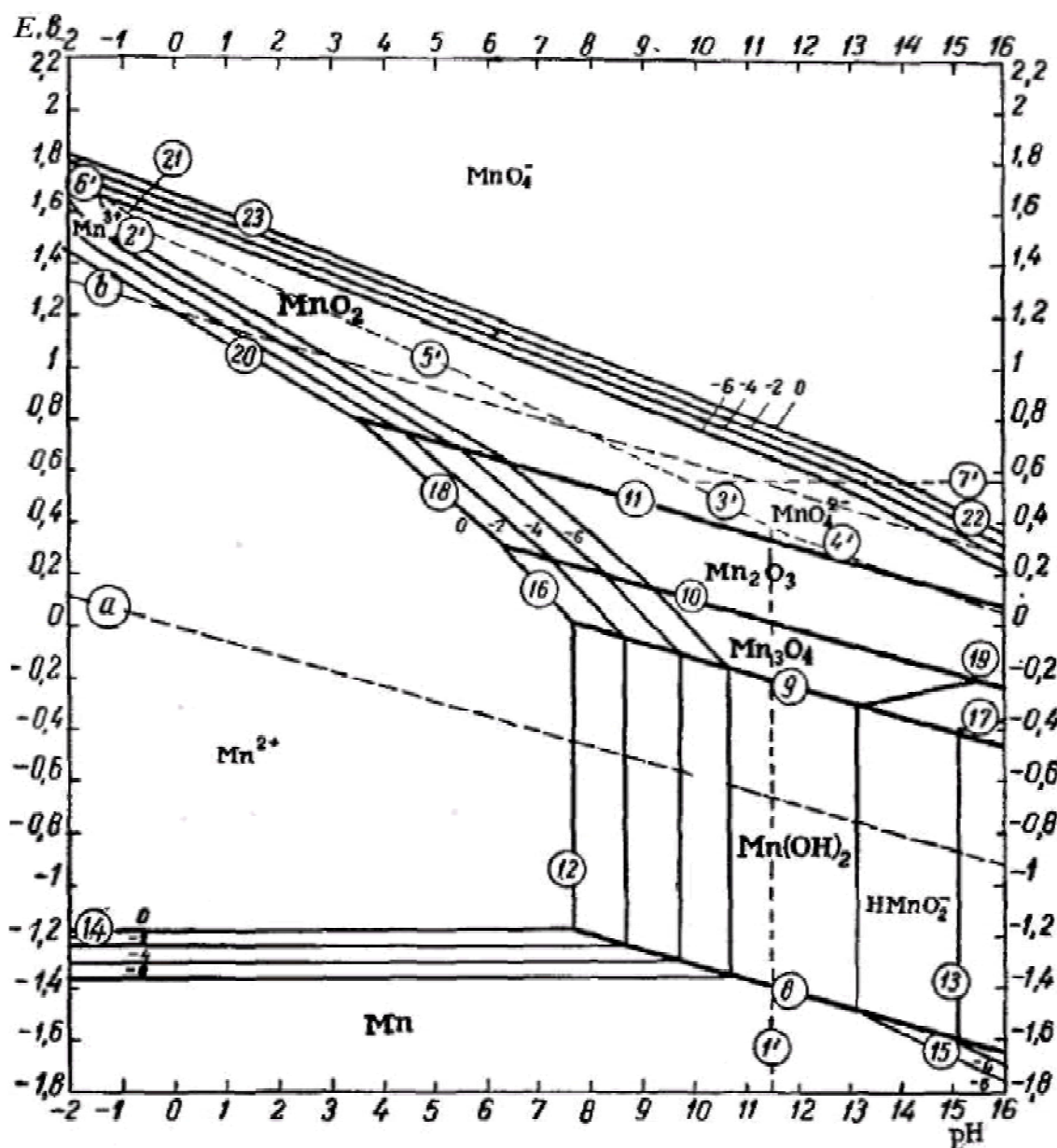


Рис. 1.21. Диаграмма E — pH для системы марганец—вода при 25°C.

Анализируя данную диаграмму можно прийти к следующим выводам, что точкам, лежащим в той или иной области, отвечает одна термодинамически устойчивая фаза. Так, области расположенной в левой нижней части диаграммы системы $Mn-H_2O$, отвечает металлическая фаза; при pH и потенциалах, соответствующих этой области, металлический марганец термодинамически устойчив и, следовательно, не подвержен окислению. Области в левой части диаграммы, расположенной выше, отвечает термодинамически устойчивое состояние марганца в виде иона Mn^{2+} в растворе. В зависимости от прочности сцепления окисной пленки с

металлом марганец будет либо окисляться, либо находиться в пассивном состоянии (покрыт пленкой) [281].

В таблице 1.11 приведены значения окислительных потенциалов марганца в кислых и щелочных средах [34, 22, 251 272]

Таблица 1.11

Окислительные потенциалы марганца в кислых и щелочных растворах

Система	$-n\bar{e}$	$E, В$	Среда
$Mn^{2+} \rightarrow Mn^{3+}$	1	-1.510	Кислая
$Mn^{2+} \rightarrow MnO_2 (тв.)$	2	-1.230	Кислая
$Mn^{3+} \rightarrow MnO_2 (тв.)$	1	-0.950	Кислая
$Mn(OH)_2 (тв.) \rightarrow MnO_2 (тв.)$	2	+0.050	Щелочная
$Mn(OH)_2 (тв.) \rightarrow MnO(OH)$	1	-0.174	Щелочная
$MnO(OH) \rightarrow MnO_2$	1	+0.260	Щелочная
$3Mn(OH)_2 \rightarrow (Mn^{II}Mn_2^{III})O_4$	2	+0.324	Щелочная
$2Mn(OH)_2 \rightarrow Mn_2O_3$	2	+0.225	Щелочная
$MnO_2 (тв.) \rightarrow MnO_3 (тв.)$	2	-0.800	Щелочная
$Mn_2O_3 \rightarrow 2MnO_2$	2	-0.139	Щелочная
$(Mn^{II}Mn_2^{III})O_4 \rightarrow 3MnO_2$	4	-0.098	Щелочная

1.6. Выбор направления исследований.

Выводы по литературному обзору

1. При выщелачивании марганца в сернокислый раствор извлекаются только ионы Mn(II), следовательно при переработке оксидно-марганцевой руды следует восстановить Mn(IV) до Mn(II).

1) Самый распространенный способ — сначала восстановление руды с последующим выщелачиванием марганца.

2) Совмещение восстановления и выщелачивания. Недостаток способа — высокая температура, энергоемкий, дорогостоящий и не экологически чистый процесс восстановительного обжига руды.

2. Перспективное направление — способ сернокислотного восстановительного выщелачивания оксидно-марганцевого сырья с использованием в качестве восстановителей органические карбоновые кислоты, которые в процессе выщелачивания восстанавливают марганец до растворимой формы Mn(II), окисляясь до оксида углерода (IV) и воды.

3. Из проведенного критического анализа литературных данных следует, что некоторые вопросы термодинамических, электрохимических, кинетических, кислотно-основных и физико-химических свойств оксидов марганца не до конца изучены.

4. На кинетику растворения оксидов марганца в сернокислых растворах влияют разные факторы:

1) Способ получения оксидов марганца разного стехиометрического состава (температура прокалывания и давление кислорода, в результате которых изменяется состояние поверхности оксида);

2) Дефекты поверхности;

3) Химическая структура используемого образца;

4) Адсорбция ионов из растворов и возможность протекания разных реакций на поверхности.

5. Не изучено и не установлено влияние концентрации щавелевой и лимонной кислот на скорость взаимодействия оксидов марганца с растворами серной кислоты низкой концентрацией ($0.2 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$) для предотвращения протекания коррозионных процессов оборудования под действием концентрированных растворов кислот (в том числе серной кислоты).

6. Не предложены механизмы, учитывающие лимитирующую стадию процесса растворения оксидов марганца в сернокислых растворах,

содержащих органические восстановители — карбоновые кислоты (щавелевую и лимонную).

7. В литературе отсутствуют сведения по совместному влиянию щавелевой и лимонной кислоты на процесс взаимодействия оксидов марганца с растворами серной кислоты.

ГЛАВА 2.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ КИНЕТИЧЕСКИХ, КИСЛОТНО-ОСНОВНЫХ, ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ И АДсорбЦИОННЫХ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ НА ГРАНИЦЕ ОКСИД/ЭЛЕКТРОЛИТ

2.1. Методы синтеза оксидов марганца и методы их идентификации

2.1.1. Методы синтеза оксидов марганца

Оксиды марганца для кинетических и потенциометрических исследований были получены твердофазным синтезом.

Методика синтеза MnO

Синтез MnO осуществляли на основе методики [41] по реакции:



В фарфоровую ложечку, равномерно насыпали 50.00 г (с точностью аналитических весов ± 0.01 г) карбоната марганца (MnCO_3) квалификации ч.д.а. и помещали в фарфоровую трубку, которую помещали в трубчатую печь, где нагревали в токе водорода (для удаления образующегося углекислого газа и невозможностью образования других оксидов марганца) при температуре 300°C в течение 4 ч. После охлаждения полученную шихту оксида охлаждали в токе водорода. Повторное нагревание в токе водорода с последующим охлаждением проводили до постоянной массы. После охлаждения оксид марганца (II) серо-зеленого цвета подвергали измельчению. Полученный порошкообразный MnO на воздухе устойчив. Хранили полученный оксид в соответствии с требованиями хранения синтезированных образцов с маркированной этикеткой.

Потенциометрическое титрование перманганатом показывает, что стехиометрический состав оксида имеет область гомогенности MnO_{1+x} ($0 \leq x \leq 0.13$).

Методика синтеза Mn_3O_4

Навеску оксида марганца (IV) массой 50.00 г (с точностью аналитических весов ± 0.01 г) помещали в ступку, где гомогенизировали, после чего шихту переносили в фарфоровый тигель, закрывали фарфоровой крышечкой и помещали в муфельную печь, где прокаливали при температуре 1000°C . Полученный продукт охлаждали быстро, не отрывая фарфоровую крышку тигля. Повторные прокаливания проводили до получения постоянной массы.

После охлаждения оксид марганца (II,III) буровато-черного цвета подвергали измельчению. На воздухе порошкообразный Mn_3O_4 коричнево-красного цвета устойчив. Хранили полученный оксид в соответствии с требованиями хранения синтезированных образцов с маркированной этикеткой.

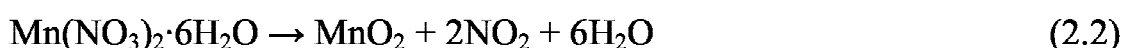
Методика синтеза Mn_2O_3

Навеску оксида марганца (IV) массой 50.00 г (с точностью аналитических весов ± 0.01 г) помещали в ступку, где гомогенизировали, после чего шихту переносили в фарфоровый тигель, закрывали фарфоровой крышечкой, помещали в муфельную печь, где прокаливали в течение 2 ч — до постоянной массы тигля при температуре 600°C ($< 600^\circ\text{C}$ — скорость разложения MnO_2 сильно уменьшается, а при $> 600^\circ\text{C}$ — возможно образование Mn_3O_4).

После охлаждения Mn_2O_3 черного цвета подвергали измельчению. На воздухе порошкообразный Mn_2O_3 бурого цвета устойчив. Хранили полученный оксид в соответствии с требованиями хранения синтезированных образцов с маркированной этикеткой.

Методика синтеза MnO_2 ($x = 1.98$)

1) Твердофазный синтез для кинетических исследований осуществляли прокаливанием соли $Mn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ на воздухе при температуре 400°C по реакции:



до полного удаления оксидов азота под тягой в фарфоровой чашке в электрической печи. Полученную черную с коричневым оттенком порошкообразную массу охлаждали и промывали на стеклянном фильтре разбавленным раствором HNO_3 (1 : 6), а затем дистиллированной водой для удаления следов азотной кислоты и высушивали при температуре 110°C для удаления следов воды.

После охлаждения MnO_2 бурого цвета подвергали измельчению. На воздухе устойчив. Хранили полученный оксид в соответствии с требованиями хранения синтезированных образцов с маркированной этикеткой.

2) Получение электрохимическим методом оксида марганца (IV) проводили путем электрохимического осаждения ионов Mn^{2+} на платиновом электроде в растворе серной кислоты (H_2SO_4) при pH 3.0. Электрод сравнения хлорсеребряный, потенциалы приведены по нормальному водородному электроду, вспомогательный электрод — платиновый (далее по тексту — Pt-электрод). Процесс протекает через образование трехвалентного марганца Mn(III) [2, 35—41, 44, 46—48, 50—53, 55—57, 60, 62, 94, 273—278]. При электролитическом окислении растворов солей образуется нестехиометрическая γ -модификация, что подтверждается литературными данными [62, 94, 274—278] и РФА.

2.1.2. Методы идентификации оксидов марганца

В качестве объектов исследования выбраны синтезированные твердофазным синтезом оксиды марганца разного стехиометрического состава (MnO , Mn_3O_4 , Mn_2O_3 , MnO_2). Анализ полученных данных осуществляли по Международной базе данных [279]. Идентификацию полученных образцов оксидов марганца разной стехиометрии осуществляли с использованием следующих методов и приборов.

ИК-спектроскопия. ИК-спектры получены на приборах ИК-фурье спектрометрах (Nexus фирмы Nicolet, ФСМ-1201, Equinox 55 фирмы Bruker) в диапазоне волновых чисел $400\text{—}4000\text{ см}^{-1}$ (рис. 2.1). Анализируемую тонкоизмельченную пробу полученного оксида марганца тщательно растирали с порошком KBr с последующим прессованием смеси в пресс-форме до получения прозрачной или полупрозрачной таблетки.

Согласно данным ИК-спектров (рис. 2.1), полученные образцы оксидов марганца содержат гидратную или хемосорбированную воду, так как в спектре присутствуют линии в области $3000\text{—}2600\text{ см}^{-1}$, соответствующие деформационным колебаниям воды. Колебания при $300\text{—}700\text{ см}^{-1}$ соответствуют решеточным колебаниям Mn—O , при 946 см^{-1} — Mn—O—H , при $\sim 1100\text{—}1600\text{ см}^{-1}$ соответствуют колебаниям решеточных —OH групп, позволяющим производить отличие молекул воды от гидроксильных групп. Содержащаяся в образце вода может составлять также гидратную оболочку, позволяющую в силу своего присутствия в структуре сформировать марганец-кислородный каркас с заданным размером туннелей.

Записанный ИК-спектр синтезированного образца Mn_2O_3 (рис. 2.1.2) идентичен спектру $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$. Спектр состоит из рефлексов 3434 , 2373 , 1627 , 1385 см^{-1} и неразрешенных полос при 611 , 565 , 524 и 425 см^{-1} .

Полученный ИК-спектр образца Mn_3O_4 (рис. 2.1.3) имеет полосы 631 , 529 и 416 см^{-1} , что соответствует колебанию связи Mn—O .

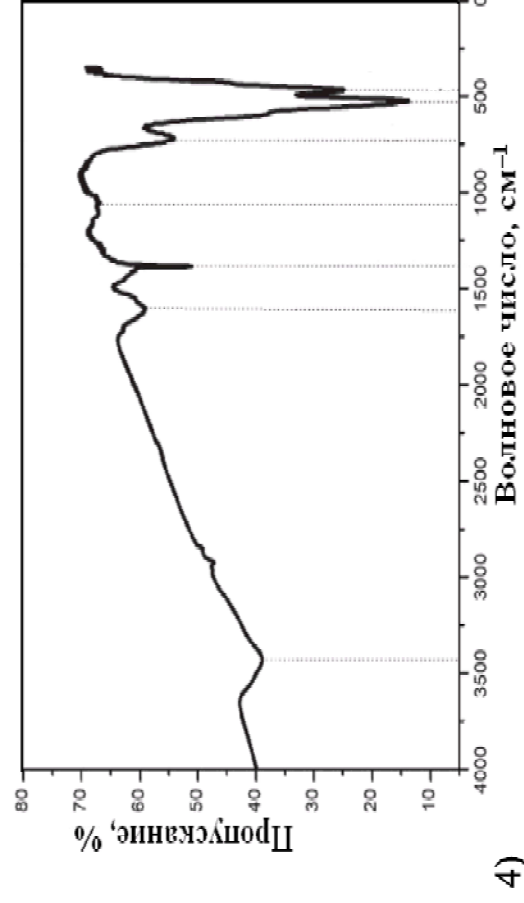
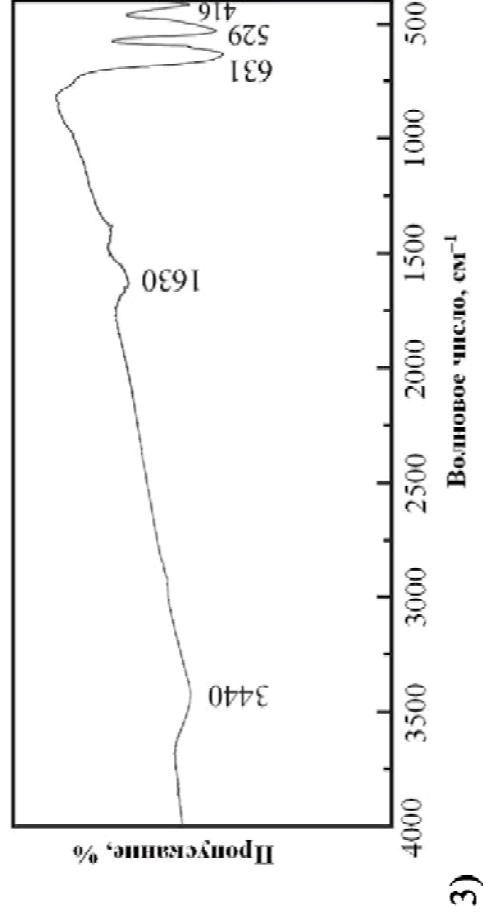
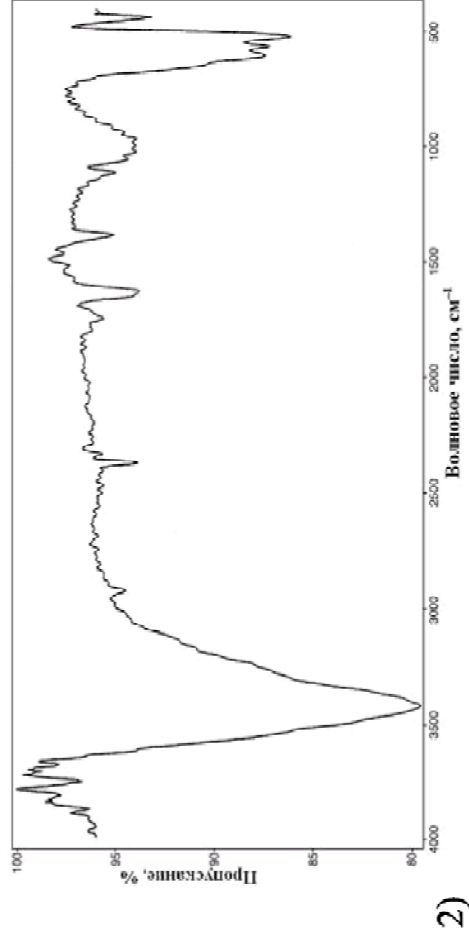
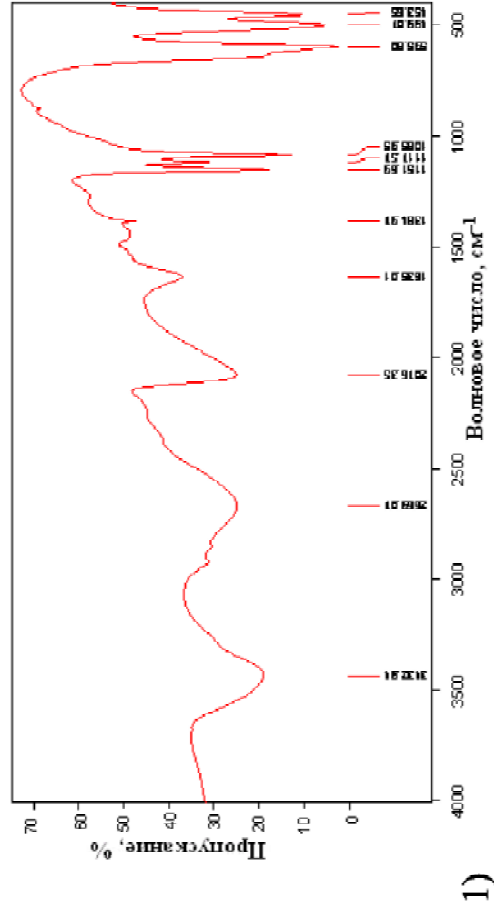


Рис. 2.1. ИК-спектры полученных образцов оксидов марганца разного стехиометрического состава:

1 — MnO , 2 — Mn_2O_3 , 3 — Mn_3O_4 , 4 — MnO_2 .

Записанный ИК-спектр синтезированного образца MnO_2 (рис. 2.1.4) идентичен спектру $\alpha\text{-MnO}_2$. Спектр состоит из полос 1382 и 1061 — колебание Mn—O , а 529 и 467 см^{-1} — колебание Mn—OH .

Рентгенофазовый анализ (электрограммы) проводили на дифрактометрах (типа ДРОН-3М, ДРОН-7, Rigaku-Miniflex, Shimadzu X-ray diffractometer 6000) в $\text{Cu-K}\alpha$ излучении ($\lambda = 1.5418\text{ \AA}$) в интервале углов $20^\circ \leq 2\theta \leq 60^\circ$. Расчет кристаллографических параметров и анализ фазового состава осуществляли с использованием программ Treor или Peak Find. Данные по результатам исследования полученных образцов оксидов марганца методом РФА представлены на рис. 2.2.

Анализ (рис. 2.2.1) порошкообразного MnO с размерами частиц 10^{-6} м. Основные дифракционные максимумы образца относятся к (111), (200), (220), (311) и (222), что соответствует гексагональной кристаллической решетке $\alpha\text{-MnO}$ с сингонией — $Fm\bar{3}m$.

По результатам РФА (рис. 2.2.2) структура Mn_3O_4 находится в полном соответствии с тетрагональной кристаллической решеткой $\alpha\text{-Mn}_3\text{O}_4$ и сингонией — $I4_1amd$. Основные дифракционные максимумы образца Mn_3O_4 могут быть проиндексированы как (101), (112), (103), (211), (004) и (224) и соответствуют справочным данным [280].

Основные дифракционные максимумы образца Mn_2O_3 (рис. 2.2.3) относятся к (012), (104), (110), (113), (202), (024) (116), (211), (112), (214), (208) и (300), что соответствует структуре тетрагональной центрированной кристаллической решетки $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$ с параметрами $a = 9.414\text{ \AA}$, $c = 18.82\text{ \AA}$ и ромбической сингонией.

Анализ основных дифракционных максимумов полученного образца MnO_2 (рис. 2.2.4) относится к (110), (200), (130), (211), (301), (411) (600), (521), (002), (541), что соответствует структуре тетрагональной кристаллической решетке $\alpha\text{-MnO}_2$ с параметрами $a = 9.848\text{ \AA}$, $c = 2.825\text{ \AA}$ и сингонией — $I4/m$.

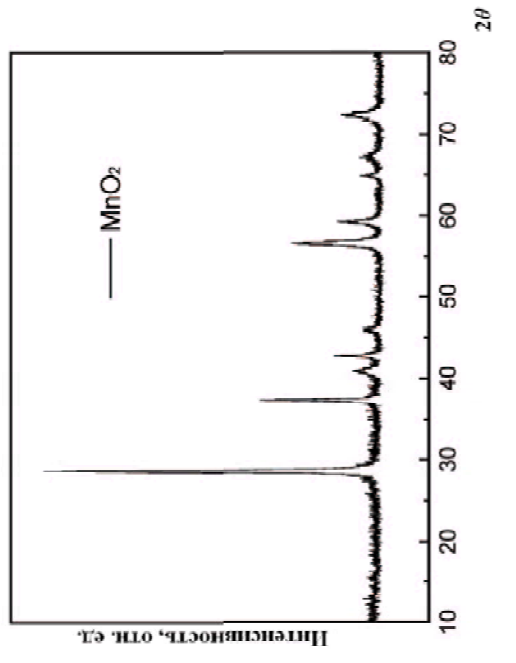
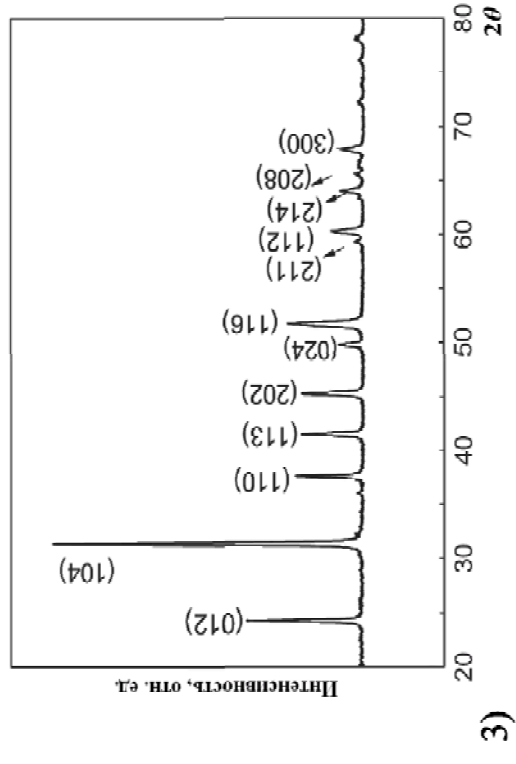
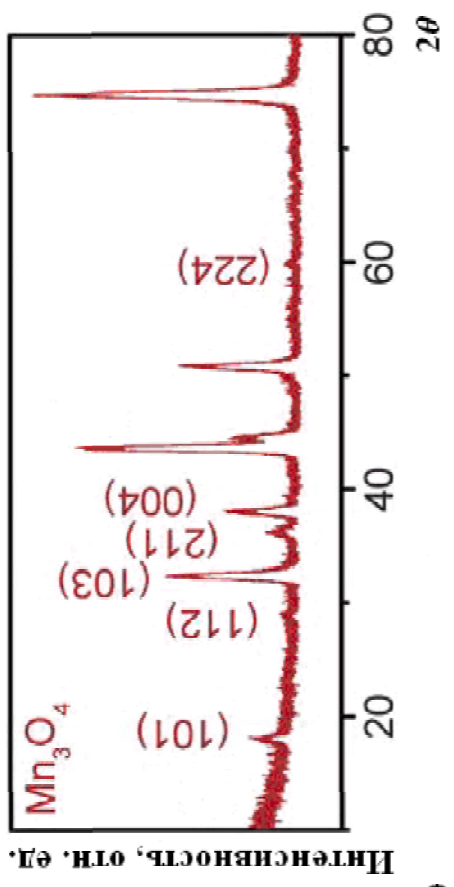
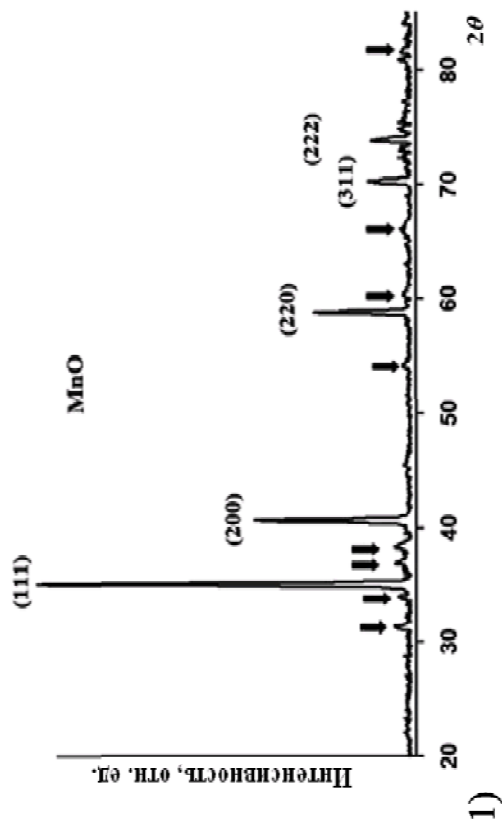


Рис. 2.2. Результаты РФА полученных образцов оксидов марганца:

1 — MnO, 2 — Mn₃O₄, 3 — Mn₂O₃, 4 — MnO₂.

Термогравиметрия. Анализ проводился на приборе синхронного термического анализа STA 44 F3 Jupiter® (NETZSCH, Германия) и приборе ДТА-М-5. Порошкообразный образец оксида марганца (массой 1 ± 0.001 г) помещали в кварцевый тигель, закрепленный на ТГ-держателе прибора. Затем в изотермических условиях регистрировали изменение массы образца в температурном интервале от 0°C до 1400°C с шагом в $5^\circ\text{C} \cdot \text{мин}^{-1}$. В процессе нагрева образца оксида марганца фиксировали абсолютное изменение веса (ТГ), температуропроводность (ДТА) и дифференциальную скорость изменения веса (ДТГ).

Результаты анализа MnO (рис. 2.3.1) показывают, что до температуры 900°C наблюдаются эндоэффекты связанные с удалением воды из образца MnO . По термогравиметрическому анализу MnO видно, что при температуре 120°C начинается распад $\text{MnO}(\text{OH})_2$, которая заканчивается при $320\text{—}325^\circ\text{C}$.

Анализ образца Mn_3O_4 (рис. 2.3.2) проводился в интервале температур $25\text{—}800^\circ\text{C}$. В интервале температур $25\text{—}50^\circ\text{C}$ наблюдается уменьшение веса, которая составила 9.15%, что может быть связано с потерей слабо адсорбированными молекулами воды. Дальнейшие изменения в массе связаны с переходами из одного оксида в другой. Из анализа данных следует, что наблюдается пик окисления Mn_3O_4 при температуре $150\text{—}200^\circ\text{C}$. Эндоэффект при 350°C связан с удалением связанной воды, а при 575°C отвечает диссоциации α -модификации Mn_3O_4 с образованием $\beta\text{-Mn}_2\text{O}_3$ с удалением избыточного кислорода.

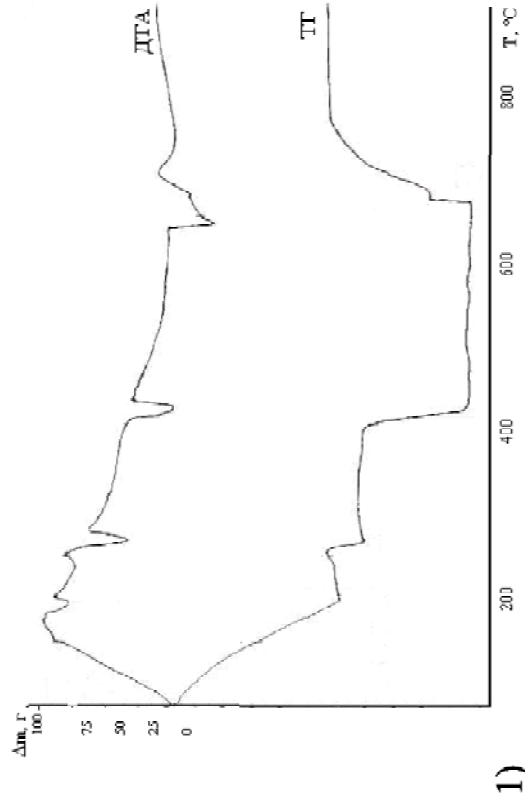
Из анализа данных образца Mn_2O_3 , представленных на рис. 2.3.3, следует, что образец теряет массу с течением времени при 270°C и 500°C со скоростью нагрева $3^\circ\text{C} \cdot \text{ч}^{-1}$, связанных с удалением воды из образца. Эндоэффект в интервале $460\text{—}540^\circ\text{C}$ связан с удалением из $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$ твердого раствора кислорода, избыточного сверх состава; $650\text{—}800^\circ\text{C}$ связан с диссоциацией α -модификации Mn_2O_3 с образованием Mn_3O_4 .

На рис. 2.3.4 представлены результаты анализа оксида марганца (IV) массой 40 г при атмосферном давлении со скоростью нагрева $5^\circ\text{C} \cdot \text{мин}^{-1}$ в

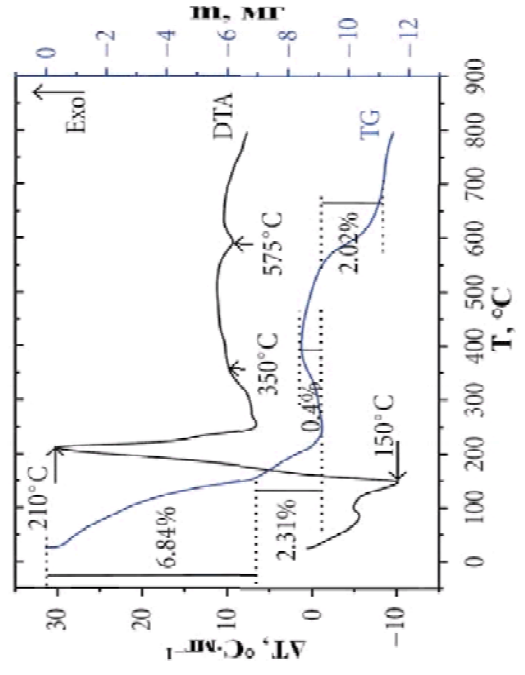
атмосфера аргона со скоростью подачи $100 \text{ мл} \cdot \text{мин}^{-1}$. ТГ-кривая показывает, что уменьшение массы за счет испарения содержащейся воды, начинается одновременно с началом повышения температуры и уменьшения веса продолжается, пока образец нагревается во времени до 700°C . Анализ кривой показывает значительные потери в весе при 520°C и 926°C . Эти резкие уменьшения в весе образцов указывают на кислород, испускаемый образцом реакции, выражающиеся следующими реакциями: $2\text{MnO}_2 \rightarrow \text{Mn}_2\text{O}_3 + 1/2\text{O}_2$, $3\text{MnO}_2 \rightarrow 2\text{Mn}_3\text{O}_4 + 1/2\text{O}_2$, которые показывают, что оксид марганца (IV) не может быть высушен теплом при атмосферном давлении.

При нагревании MnO_2 потеря массы происходит в температурном интервале от 600°C до 950°C в две стадии. Первая стадия потери массы (9.20%) обусловлена восстановлением MnO_2 в Mn_2O_3 , вторая (3.07%) в Mn_3O_4 , что точно соответствует стехиометрическим значениям оксидов марганца. Каждая ступень потери массы четко сопровождается эндотермическими эффектами на ДСК кривой с энтальпиями $432 \text{ Дж} \cdot \text{г}^{-1}$ и $180 \text{ Дж} \cdot \text{г}^{-1}$. Эндотермический эффект при 1201°C обусловлен обратимым структурным переходом Mn_3O_4 . Этот переход также наблюдается при охлаждении при 1148°C (пунктирные линии).

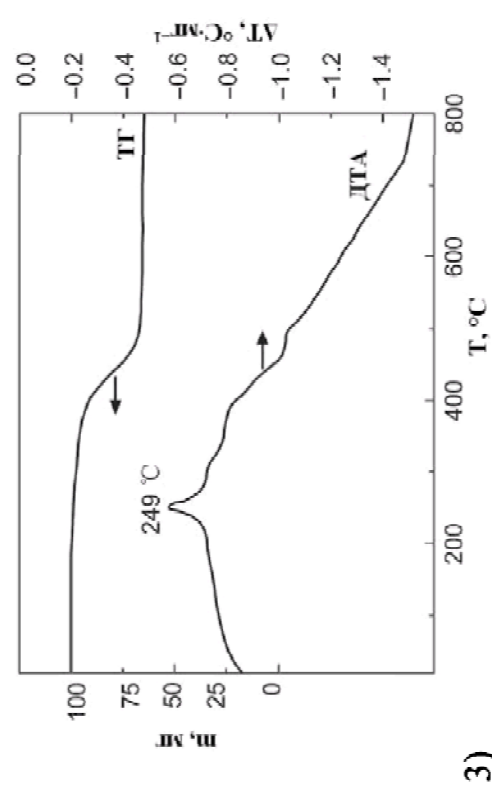
Полученные оксиды марганца разных стехиометрических составов удовлетворяют чистоте, соответствуют стандартным справочным параметрам, приведенным в литературе [2, 8—11, 15, 18], главе 1 и Международным требованиям (MnO — CAS 1344-43-0, Mn_3O_4 — CAS 1317-35-7, Mn_2O_3 — ТУ 6-09-2165—77 и ТУ 6-09-3364—78, MnO_2 — ТУ 6-09-2962—78, ГОСТ 4470-79, CAS 1313-13-9) и Международной базе данных [279]. Отклонение состава исследуемых оксидов марганца не превысило 0.89%.



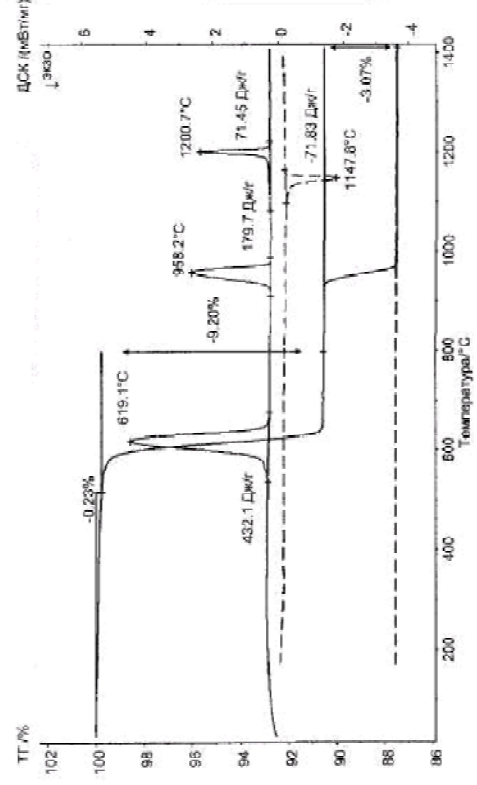
1)



2)



3)



4)

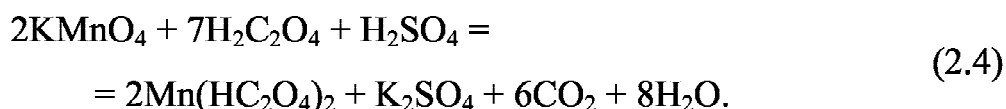
Рис. 2.3. Зависимость потери массы *TG*, температуры нагревателя *T*, скорости изменения массы (*DTA*) и разности температур исследуемых образцов оксидов марганца: 1 — MnO, 2 — Mn₂O₄, 3 — Mn₂O₃, 4 — MnO₂.

2.2. Методы синтеза комплексных соединений

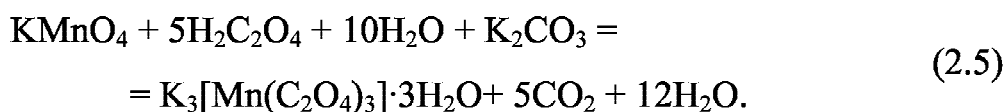
Оксалат марганца (II) — MnC_2O_4 . Синтез проводили сливанием 0.1 н. растворов $MnSO_4$ и H_2SO_4 при 313 К и постоянном перемешивании на магнитной мешалке с целью равномерного роста кристаллов оксалата марганца (MnC_2O_4). Бледно-розовые кристаллы отсасывали и промывали подкисленной оксалатной ледяной водой (7—10 раз).



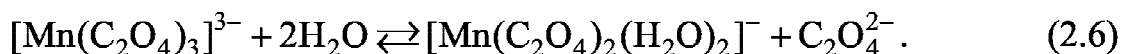
Гидрооксалат марганца (II) — $Mn(HC_2O_4)_2$. Получали добавлением по каплям 0.05 н. раствор $KMnO_4$ в 0.1 н. подкисленный раствор щавелевой кислоты. В процессе получения данного соединения поддерживали значение величины рН 1.6. Выпавшие белые кристаллы отсасывали и промывали подкисленной оксалатной ледяной водой (7—10 раз) на стеклянном фильтре.



Триоксаломанганат (III) калия — $K_3[Mn(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$. К 200 мл раствора щавелевой кислоты, содержащей 31.5 г $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$, при постоянном помешивании добавляли 6.32 г растертого в порошок $KMnO_4$. После обесцвечивания раствора небольшими порциями добавляли 6.9 г K_2CO_3 и охлаждали смесь до 283 К. Далсс раствор помсщали в темную комнату, где к смеси прибавляли 1.58 г $KMnO_4$ и отсасывали вишнево-красный раствор через охлажденный стеклянный фильтр в темноте. Фильтрат обрабатывали охлажденным спиртом и ставили для кристаллизации в охлаждающую смесь из смеси льда и хлорида натрия. Выпавшие красно-фиолетовые кристаллы выделяли и троекратно промывали охлажденным спиртом и столько же эфиром.



В очень разбавленных растворах красно-фиолетовый цвет комплекса переходит в желтовато-коричневый вследствие практически мгновенной замены одного оксалатного лиганда на две молекулы воды, что является свидетельством лабильности (кинетической неустойчивости) комплекса:



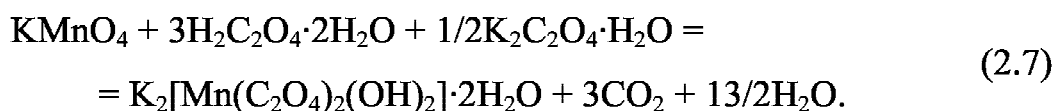
Очень чистые препараты $\text{K}_3[\text{Mn}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ устойчивы в темноте при 20°C в течение продолжительного времени. При -6°C могут храниться неограниченно долго. Растворимость в воде хорошая. Концентрированные растворы окрашены в глубокий красно-фиолетовый цвет [48].

Диоксалатодигидроксоманганат (IV) калия — $\text{K}_2[\text{Mn}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{OH})_2]$.

Растворяли 17.64 г $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в 250 мл дистиллированной воды, охлаждали раствор до 273 К и присыпали к нему растертых в порошок 6.32 г KMnO_4 и 4.78 г $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ при интенсивном перемешивании на магнитной мешалке. При сильном выделении углекислого газа (через 20 мин.) раствор резко охлаждали до 283 К и отсасывают через воронку Бюхнера с бумажным фильтром. Фильтрат помещали в охлаждающую смесь и прибавляли небольшими порциями 100 мл этанола.

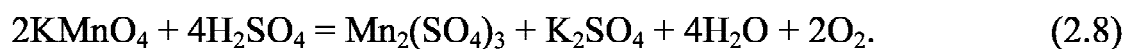
При этом в течение короткого времени выделяется в виде очень мелкого кристаллического порошка комплексная соль [48].

Ее быстро отфильтровывали, промывали охлажденным до 273 К 50% спиртом, 95% спиртом, абсолютным спиртом и эфиром и хранили при 273 К.



Сульфат марганца (III) — $\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3$. Синтез проводили в фарфоровой чашке объемом 500 мл путем смешивания 20 г KMnO_4 со 100 мл H_2SO_4 ($\rho = 1.84 \text{ г} \cdot \text{мл}^{-1}$). По окончании выделения кислорода (примерно через 15 мин), при постоянном перемешивании, температуру повышают до 423 К, а еще через 10 мин. — до 483 К. Затем полученную реакционную смесь медленно охлаждали и дважды промывали концентрированной серной

кислотой методом декантации. Полученный продукт — темно-зеленые кристаллы отфильтровывали на стеклянном фильтре и сушат в эксикаторе над фосфорным ангидридом.



Анализ полученных ИК-спектров, полученных соединений, приведен и описан в главе 5.

2.3. Методы определения размера и распределения частиц

В работах [44, 121, 124, 188, 202—204, 225, 254, 258—260, 281—295], посвященных изучению процессов с участием твердой фазы, особое внимание уделяется выбору твердого образца для исследований [382]. Во многих случаях на свойства образца влияет его предыстория (способ изготовления, срок хранения и т.п.).

Для определения размеров частиц оксидов марганца использовали седиментационный метод анализа. Принцип этого метода заключается в изучении скорости оседания частиц (седиментации), в той или иной среде, что позволяет определить размеры частиц, так как между их скоростью оседания частиц, плотностью и радиусом существует зависимость:

$$r = \frac{3}{\sqrt{2}} \sqrt{\frac{\eta h}{(D-d)q\tau}}, \quad (2.9)$$

где r — радиус частиц, см; η — вязкость среды, пауз; h — высота от мениска до чашки весов, см; D — плотность твердого тела (MnO_2 — $5.026 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$; Mn_2O_3 — $4.51 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$); d — плотность воды, $\text{г}\cdot\text{см}^{-3}$ ($1 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$); q — ускорение силы тяжести ($981 \text{ см}\cdot\text{с}^{-1}$); τ — время, мин.

По полученным данным и расчетам построены дифференциальные седиментационные кривые распределения частиц по размерам для образца MnO_2 (рис. 2.4).

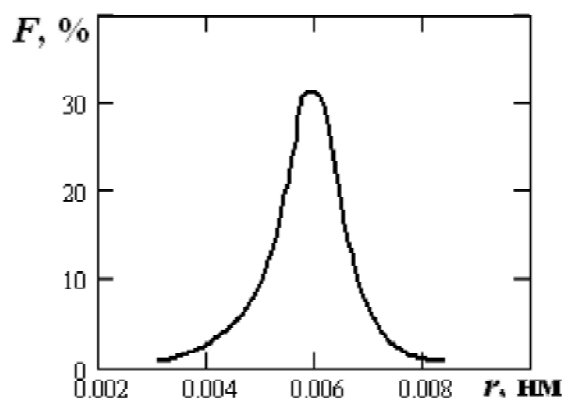


Рис. 2.4. Дифференциальная седиментационная кривая распределения частиц полученного порошкообразного оксида марганца (IV) по размеру.

Седиментационные исследования показали, что полученный образец Mn_2O_3 имеет частицы радиусом от $0,3 \cdot 10^{-3}$ до $1,3 \cdot 10^{-3}$ см, но наибольшее количество частиц с радиусом $(0,8 \pm 0,1) \cdot 10^{-3}$ см. Для полученного образца MnO_2 частицы размером от $0,4 \cdot 10^{-3}$ до $0,8 \cdot 10^{-3}$ см, а наибольшее количество частиц имеют радиус $(0,7 \pm 0,1) \cdot 10^{-3}$ см. Параллельно было проведено измерение частиц порошка при помощи СЭМ. Результаты обоих методов хорошо согласуются между собой.

2.4. Характеристика реагентов используемых для проведения исследований

Лимонная кислота $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$. Исходным реактивом являлась лимонная кислота ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$) квалификации «пищ» (PB2009, USP23), которую дважды перекристаллизовывали на бидистиллированной воде. На рис. 2.5 представлен ИК-спектр образца лимонной кислоты, который полностью соответствует ГОСТ 908—2004 и стандартному ИК-спектру.

Щавелевая кислота $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$. Исходным реактивом являлась щавелевая кислота ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) квалификации ч. ГОСТ 22180—76.

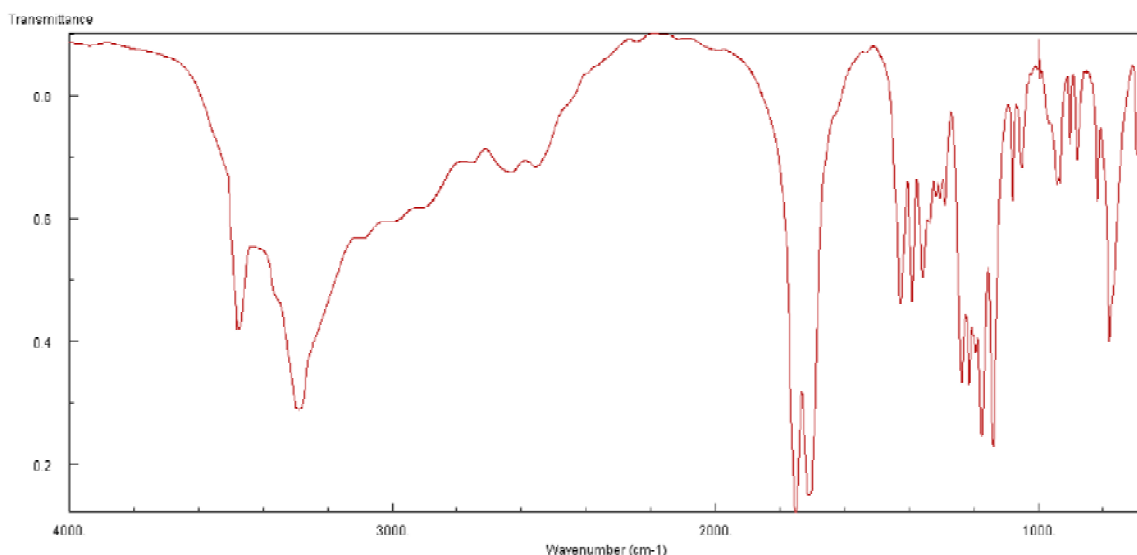


Рис. 2.5. ИК-спектр используемой лимонной кислоты ($C_6H_8O_7 \cdot H_2O$).

Серная кислота H_2SO_4 . Использовали серную кислоту квалификации х.ч. ГОСТ 4204—77 в таре ($\rho = 1.84 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$) и в виде фиксанала.

Гидроксид натрия NaOH. Исходным реактивом являлся гидроксид натрия квалификации х.ч. 100 г реактива растворяли в 100 мл бидистиллята и выдерживали в течение двух суток до полного выпадения осадка карбонатов. Затем сифоном отсасывали прозрачный раствор, который охлаждали до 0°C . Выпавшие кристаллы сушили в эксикаторе над свежeproкаленным CaO.

Гидроксид калия KOH [265, 379, 383]. Исходным реактивом являлся гидроксид калия квалификации х.ч. 100 г реактива растворяли в 100 мл бидистиллята и добавляли насыщенный раствор гидроксида бария (х.ч.), сливали верхний прозрачный слой. Из полученного раствора перекристаллизовывали KOH и сушили над CaO.

Гидроксиламин солянокислый [265, 379, 383] (ч.д.а.) предварительно проверяли на наличие следов меди. Использовали только тот реактив, который с патокупроином давал отрицательную реакцию на медь.

Стандартный раствор марганца ($1 \text{ мг} \cdot \text{мл}^{-1} \text{ Mn}^{2+}$) готовили путем растворения сульфата марганца $MnSO_4 \cdot 5H_2O$ массой 4.3880 г в водном растворе, к которому добавляли 1 мл концентрированной H_2SO_4 и разбавляли бидистиллированной водой в мерной колбе до 1000 мл [296]. Рабочие

раствора получали соответственно разбавлением основного раствора бидистиллятом.

Хлорид калия KCl [265, 379, 383] квалификации х.ч. использовался в качестве фонового электролита при исследовании кислотно-основных свойств оксидов марганца.

Формалин (формоль) квалификации ФМ ГОСТ 1625—89, используют водный раствор формальдегида (30—40%), содержащий 6—15% метанола (ингибитор полимеризации формальдегида).

Раствор формальдоксима готовят по методике [282] смешиванием 7.9 г формалина (38%-ного раствора CH_2O) с водным раствором, содержащим 7.0 г $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$, и разбавляют водой до 100 мл. Полученный раствор кислый — содержит 1 М HCl .

Соляная кислота HCl [265, 379, 383]. Исходным реактивом являлась соляная кислота квалификации хч ($\rho = 1.17 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$), фиксанал.

Водный раствор аммиака $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ [265, 379, 383]. Исходный реактив квалификации ч.д.а. помещали в широком стакане в эксикатор над прокаленным NaOH . Рядом ставили химический стакан с бидистиллятом. Периодически меняли исходный реактив до насыщения бидистиллята NH_3 , получая водный раствор аммиака с $\omega \sim 20\%$ ($\rho = 0.92 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$).

Ацетат натрия CH_3COONa . Использовали дважды перекристаллизованный реактив квалификации чда.

Тартрат натрия-калия квалификации чда перекристаллизовывали, а затем готовили 20%-ный раствор, который очищали от следов меди экстракцией с диэтилдитиокарбоматом натрия.

2.5. Кинетические методы исследования взаимодействия оксидов марганца с сернокислыми растворами

2.5.1. Выбор условий исследования кинетики взаимодействия оксидов марганца с растворами кислот и их обоснование

Выделяют следующие макрокинетические процессы взаимодействия оксидов металла с кислотами [237, 245, 259—260, 265, 271—305]: 1) диффузия ионов водорода из объема раствора к поверхности оксида (внешняя диффузия); 2) диффузия ионов водорода в порах зерен (внутренняя диффузия); 3) адсорбция ионов водорода на поверхности оксидов или твердого продукта реакции и последующая диффузия в оксиде; 4) растворение оксидов в кислотах; 5) образование солей и их диффузия в объеме электролита; 6) реакция диспропорционирования в слабокислых средах.

Одним из критериев влияния внешнедиффузионного торможения может быть использована зависимость скорости реакции растворения от скорости перемешивания раствора [306, 307]. Предварительные эксперименты по влиянию перемешивания на кинетику взаимодействия оксидов марганца с кислотами показали, что уже при частоте вращения мешалки $100\text{—}200\text{ мин}^{-1}$, обеспечивается протекание реакции в кинетической области [68, 265, 384]. Минимальное значение числа оборотов, необходимое для поддержания реакции в кинетическом режиме зависит от температуры и концентрации серной кислоты и лежат в области значений $200\text{—}400\text{ мин}^{-1}$. Для исследования кинетических процессов растворения был выбран режим перемешивания смеси магнитной мешалкой в режиме свободного вихря частиц с частотой вращения мешалки $600\text{—}700\text{ мин}^{-1}$. Изменение условий эксперимента (введение добавок восстановителей, изменение температуры и концентрации кислот) не вызывает внешнедиффузионных торможений.

Характер гидродинамического режима оценивали по значению критерия Рейнольдса [258, 308, 309, 378], который рассчитывается по формуле:

$$Re = \frac{nd^2}{\nu} = \frac{\gamma nd^2}{\mu}, \quad (2.10)$$

где n — число оборотов мешалки, мин^{-1} ; d — диаметр мешалки, см; ν — кинематическая вязкость, $\text{см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$; μ — динамическая вязкость, $\text{см} \cdot \text{г}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$; γ — плотность среды, $\text{г} \cdot \text{см}^{-3}$.

При всех скоростях перемешивания, начиная с $n = 300 \text{ мин}^{-1}$, значения чисел Рейнольдса удовлетворяют критерию турбулентности движения потока жидкости. Принимая значения $\mu = 0.0107—0.0120$; $\gamma = 1.04—1.10$ [308], $d = 3 \text{ см}$, $n = 600 \text{ мин}^{-1}$, находим $Re = 7000$ (при $n = 300 \text{ мин}^{-1}$ величина $Re = 7000$). Принятая скорость перемешивания $600—700 \text{ мин}^{-1}$ обеспечивает равномерную плотность пульпы и исключает внешнедиффузионное торможение процесса.

2.5.2. Методика кинетических исследований растворения оксидов марганца

В работах [44, 259, 260, 281—283, 309, 310] описаны особенности изучения кинетических процессов в гетерогенных системах.

В стеклянный реакционный сосуд (рис. 2.6) заливали растворы кислот (серной, серной и щавелевой, серной и лимонной) разных концентраций объемом $1000 \pm 5 \text{ мл}$. Раствор перемешивали магнитной мешалкой в режиме свободного вращения частиц с частота вращения мешалки $600—700 \text{ мин}^{-1}$ (скорость растворения практически не зависит от скорости вращения мешалки выше 300 мин^{-1}) и термостатировали при разных значениях температуры (313 К, 333 К, 353 К) с точностью термостата ТС-16. Доведя до определенной температуры раствор на термостате ТС-16 засыпали в реактор навески исследуемых оксидов (0.001 моль) с размером фракции $80—100 \text{ мкм}$.

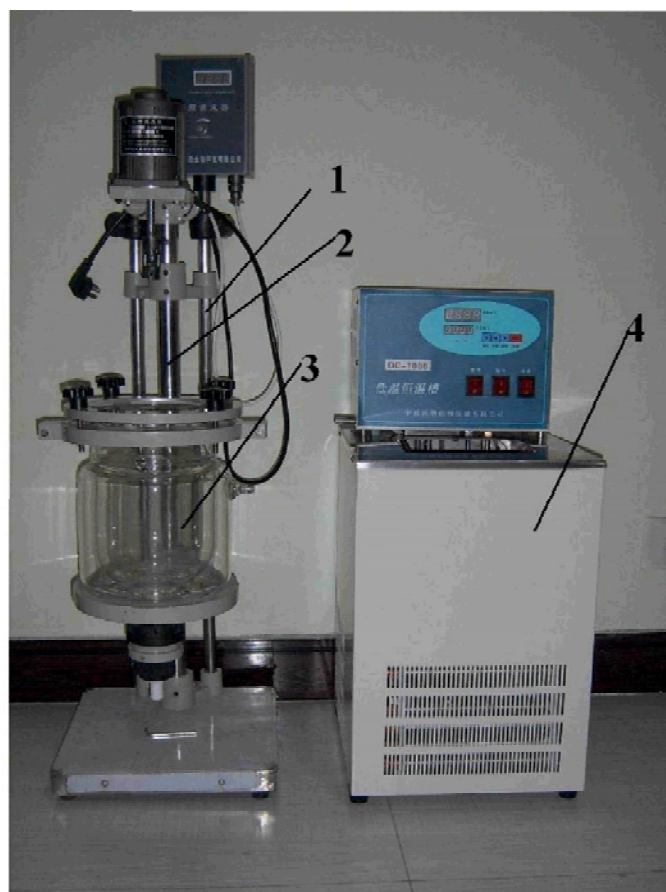


Рис. 2.1. Реакторная установка для проведения и изучения кинетики растворения оксидов марганца в кислых средах: 1 — зонд для отбора проб, 2 — мешалка, 3 — стеклянный реактор, 4 — термостат.

Пробы [67, 379, 384] объемом 1 мл периодически отбирали с помощью стеклянного фильтра Шотта № 16 (создавая вакуум в пробирки-приемнике), анализируя который, определяли количество перешедших в раствор ионов металла. Для нахождения порядка реакции скорости растворения по ионам водорода и серной кислоте кинетические кривые процесса растворения изучали при разных значениях величины pH раствора, определение которого проводили на приборе Эконикс Эксперт-001 с помощью комбинированного стеклянного электрода ЭСК 10-601/7. Регулирование значений величины pH раствора осуществляли прибавлением к раствору H_2SO_4 или NaOH. Из сосуда, в котором растворяли оксид марганца, через шоттовский фильтр периодически отбирали пробы фильтрата для определения суммарной концентрации ионов Mn(II), перешедших в раствор.

2.5.3. Методы определения степеней окисления марганца в твердых оксидно-марганцевых фазах

В настоящее время разработаны методы определения степеней окисления ионов металлов в сверхпроводящих керамиках [310]. В диссертационной работе использованы наиболее перспективные методы [310—314] определения стехиометрического и нестехиометрического составов оксидов марганца:

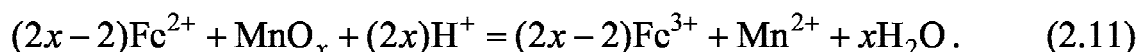
1. Волюмометрический метод определения выделяющегося кислорода при растворении оксидных фаз в сильноокислых средах.

2. Перманганатометрический метод определения ионов марганца разной степени окисления, который использовался в нашей работе.

2.5.3.1. Титриметрические методы

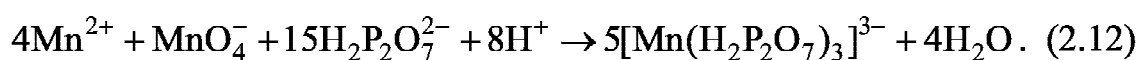
Навеску исследуемого оксида марганца (массой 0.100 г) растворяли в 25 мл 10% раствора серной кислоты и приливали 0.25 М раствор сульфата железа (II) для восстановления Mn(III) и Mn(IV) до растворимого иона Mn(II). Восстановительным растворением оксида марганца в кислом растворе содержащем ионы Fe^{2+} и обратным потенциометрическим титрованием избытка ионов Fe^{2+} 0.01 н. раствором $KMnO_4$ определяли степень окисления марганца в оксиде. Содержание ионов Mn^{2+} в том же растворе определяли далее потенциометрическим титрованием $KMnO_4$ в растворе пирофосфата натрия (рН 6—7) с образованием комплексного соединения трехвалентного марганца [312, 313].

Потенциометрическое титрование избытка ионов Fe^{2+} . Определение непрореагировавших ионов Fe^{2+} при восстановлении навески оксида марганца в серной кислоте титруют перманганатом калия (V_1 , мл) по уравнению реакции:



Навеску оксида марганца помещали в мерную колбу вместимостью 100 мл, добавляли 50 мл 2 н. раствора серной кислоты и водой доводили объем содержимого колбы до метки, тщательно перемешивали раствор. Аликвотную часть полученного раствора осторожно переносили в коническую колбу для титрования, приливали 100 мл дистиллированной воды и при интенсивном перемешивании медленно титровали 0.02 М раствором перманганата калия (V_1 , мл) до появления бледно-розовой окраски устойчивой в течение 30 с. Вычисляли содержание железа (II) в анализируемом растворе или навеске исследуемого вещества.

Потенциометрическое титрование перманганатом в присутствии пирофосфата [313, 315]. В присутствии пирофосфат-ионов (при pH 6.5 ± 0.5) ионы марганца (II) титровали 0.02 М раствором перманганата калия (V_2 , мл) с образованием комплексного иона пирофосфатманганата (III):



В этом случае при растворении навески оксида марганца в серной кислоте ионы Mn(II) восстанавливаются до ионов Mn(III) при добавлении пирофосфат-ионов. Общая концентрация марганца определяется перманганометрическим титрованием путем титрования перешедших в раствор ионов Mn(II) перманганатом калия (V_2 , мл). Не мешают ионы: кобальта, хрома, железа, никеля, меди, молибдена, вольфрама и урана.

Стехиометрический состав оксида марганца MnO_x рассчитывали по формуле:

$$x = 1 + \frac{5(V_0 - V_1)}{2(4V_2 - V_1)}, \quad (2.13)$$

где V_0 — объем раствора KMnO_4 , пошедший на титрование раствора в отсутствие навески исследуемого оксида марганца, мл; V_1 — объем раствора KMnO_4 , пошедший на титрование непрореагировавших ионов Fe(II) при растворении навески исследуемого оксида марганца, мл; V_2 — объем KMnO_4 , пошедший на титрование раствора в присутствии пирофосфат-ионов при растворении навески исследуемого оксида марганца, мл.

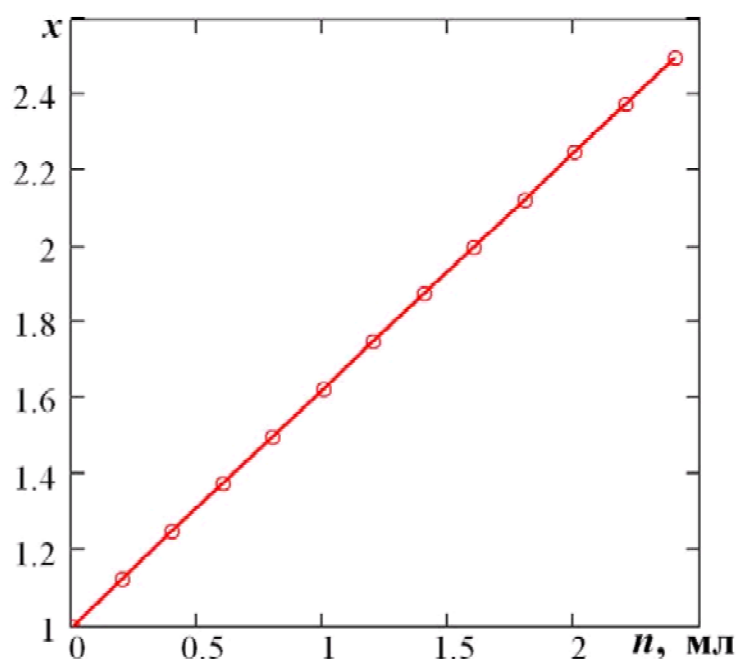


Рис. 2.7. Калибровочный график определения состава (x) оксида марганца от соотношения $n = V_1/V_2$.

На рисунке 2.7 представлен экспериментально полученный график зависимости состава оксида марганца (x) по отношению к величине n , рассчитываемый по формуле:

$$n = \frac{V_1}{V_2}, \quad (2.14)$$

где V_1 — объем раствора перманганата калия, израсходованный на определение концентрации атомов кислорода в оксиде, мл; V_2 — объем раствора перманганата калия, израсходованный на определение концентрации атомов марганца в оксиде, мл.

Аналитическую оценку правильности предложенной методики проводили на образце марки х.ч. Mn_2O_3 (ТУ 6-09-3364—78) гарантированной чистоты. Результаты данного исследования представлены в таблице 2.1.

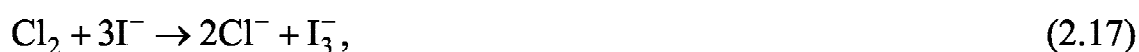
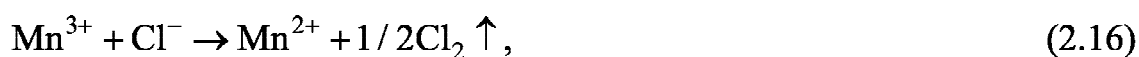
Таблица 2.1

**Результаты анализа полученного образца α -Mn₂O₃ (MnO_x)
на содержание (x)**

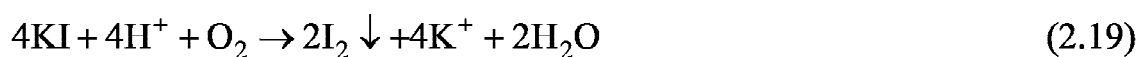
Навеска (Mn ₂ O ₃), мг	30.765	29.820	32.550	37.450
Рассчитано Mn, мг	21.420	21.790	22.680	27.900
Определено Mn, мг	21.000	20.160	22.050	27.450
Рассчитанный x	1.47	1.39	1.53	1.53

Экспериментальная методика определения доли марганца в оксиде марганца (Mn₃O₄, Mn₂O₃, MnO₂) [311]. Для проведения эксперимента использовали раствор тиосульфата натрия Na₂S₂O₃·5H₂O (0.05 моль·л⁻¹), раствор концентрированной HCl, 20%-й раствор йодида калия KI, свежеприготовленный 1%-й раствор крахмала. Концентрацию рабочего раствора тиосульфата натрия контролировали перед началом работы по стандартному раствору нитрата меди, приготовленному растворением навески электролитной меди (99.999% Cu) в азотной кислоте (1 : 1). Однофазность образцов подтверждена методом РФА.

Методика основана на титровании раствором тиосульфата йода, который вытесняется из раствора йодида калия хлором, выделившимся при растворении навески образца оксида марганца в концентрированной соляной кислоте (исключением — MnO):



Анализируемый образец тщательно растирают в агатовой ступке, растворение проводят в концентрированной соляной кислоте при нагревании. Кроме того, раствор йодида калия может реагировать с кислородом воздуха по реакции:



и образующийся йод будет вносить значительную погрешность в результаты определения. Для предотвращения протекания этого процесса предложено разделить сферы реакций растворения (2.14), (2.15) и окисления KI хлором (2.16), проводить реакции (2.14)—(2.16) при пропускании тока азота N₂, который не только создает инертную атмосферу, но и переносит выделившийся газообразный хлор из колбы, где происходит растворение навески, в пробирку с раствором KI.

Йодид калия берут в значительном избытке по сравнению со стехиометрией для создания условий количественного протекания реакций (2.14)—(2.16) и более полного растворения выделившегося йода. Так в присутствии концентрированной соляной кислоты протекает реакция диспропорционирования хлора по уравнению:



не идет, а растворение образца при нагревании исключает возможность внесения погрешности за счет растворения хлора в воде, так как растворимость Cl₂ в воде при 353 К близка к нулю.

В колбу 1 (рис. 2.8) емкостью 200—250 мл помещают навеску 50 мг оксида марганца (с точностью 0.1 мг) тщательно измельченного вещества, приливают 20 мл концентрированной соляной кислоты и пропускают ток азота N₂. Выделяющийся хлор током азота переносится в пробирку 2, содержащую 10 мл 20%-го раствора йодида калия KI. Растворение (при нагревании до 353—363 К) проводят до тех пор, пока раствор, содержащий навеску, полностью не обесцветится, а затем еще несколько минут до полного удаления растворенного хлора. Содержимое пробирки 2 количественно переносят в коническую колбу емкостью 100 мл и титруют раствором тиосульфата натрия, используя в качестве индикатора 1%-й раствор крахмала.

Расчет средней степени окисления марганца (*x*) в оксиде марганца (Mn₃O₄, Mn₂O₃, MnO₂) производили по формуле:

$$\frac{m}{M}(x + (1-x)0.5) = \frac{VC}{2}, \quad (2.21)$$

$$x = \frac{VCM}{m} - 1, \quad (2.22)$$

где M — молярная масса анализируемого оксида марганца, г·моль⁻¹; C — концентрация раствора тиосульфата натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, моль·л⁻¹; V — объем тиосульфата натрия, пошедший на титрование, мл; m — масса навески оксида, г; x — доля Mn^{x+} в оксиде марганца (Mn_3O_4 , Mn_2O_3 , MnO_2).

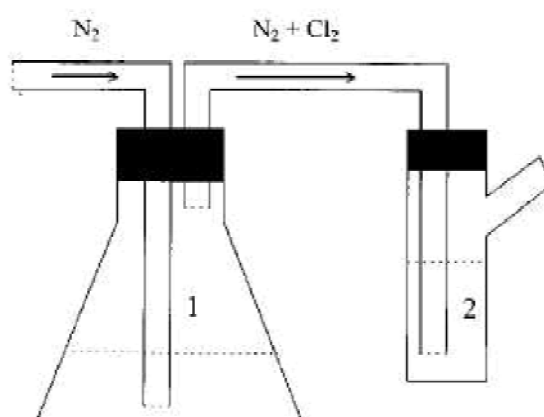


Рис. 2.8. Прибор для определения средней степени окисления марганца в оксиде марганца: 1 — колба для растворения навески в концентрированной HCl , 2 — пробирка, содержащая раствор KI [311].

2.5.3.3. Волюмометрические методы определения выделившегося кислорода при растворении оксидно-марганцевых фаз

Для идентификации и количественного определения выделившегося при растворении оксидов марганца кислорода применяли приборы, разработанные и приведенные на рис. 1.9.

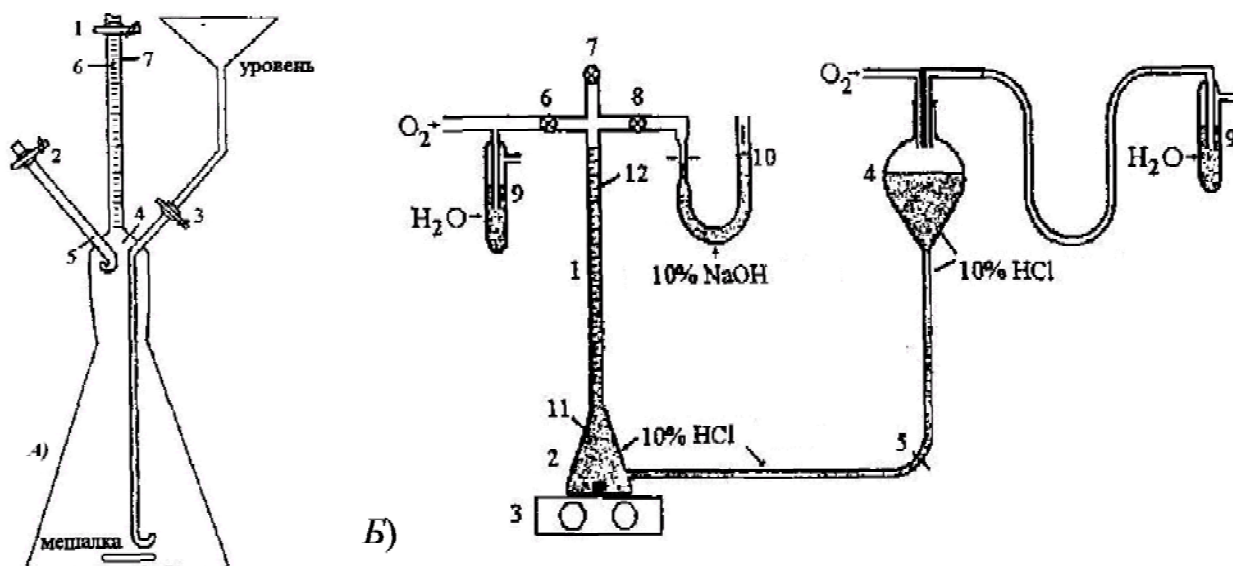
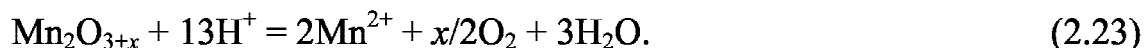


Рис. 2.9. А) Прибор для идентификации кислорода, выделяющегося при растворении оксида марганца в серной кислоте: 1, 2, 3 — краны; 4, 5 — клеммы; 6, 7 — электроды к катушке Румкорфа. Б) Прибор для определения объема выделившегося кислорода при растворении оксида: 1 — стеклянная трубка с делениями, 2 — реакционная колба, 3 — магнитная мешалка, 4 — воронка для кислоты, 5 — кран для залива кислоты в колбу, 6—8 — краны, 9 — предохранительная промывалка, 10 — уровень кислоты, 11 — электрод, подключенный к клемме «+», 12 — электрод подключенный к клемме «-» [310].

В колбу объемом 1000 мл засыпали навеску оксида марганца и при открытых кранах 7 и 6 через воронку 4 и кран 5 заливали раствор кислоты. Когда уровень кислоты доходил до кранов 6 и 8, их закрывали. Кран 5 оставляли открытым для выхода раствора, вытесняемого выделяющимся кислородом, который собирался в бюретке с делениями. Затем, присоединив к электроду 11 клемму «+» и клемму «-», подвергали раствор электролизу до тех пор, пока объем выделившегося водорода не превысил объем кислорода в 2 раза. Подключив платиновые электроды 12 к катушке Румкорфа, смесь взрывали. Объем выделившегося кислорода рассчитывали по уменьшению объема газовой смеси [68].

Классические методы определения стехиометрического и «активного» кислорода в оксидно-марганцевых фазах основаны на количестве молекулярного кислорода при растворении фаз в кислотах и дальнейшем расчете x . Например, для Mn_2O_{3+x} имеем:



В этом случае величина (x) с учетом выделившегося объема кислорода (V_{O_2}) рассчитывается по формуле:

$$x = \left(\frac{41.140}{\frac{M}{V_{O_2}} - 1} \right) + 3.5, \quad (2.24)$$

где V_{O_2} — объем кислорода, который выделяется при растворении Mn_2O_3 , мл; M — молярная масса оксида марганца, г·моль⁻¹.

Приближенно $x = 0.059 \cdot V_{O_2}$. Основные результаты экспериментального исследования по выделению кислорода представлены в главе 3.

2.5.4. Методика определения суммарной концентрации ионов Mn^{2+} при растворении оксидов марганца в сернокислых растворах

Суммарную концентрацию ионов Mn^{2+} в пробе определяли при помощи формальдоксима [44, 171, 282, 316] фотоколориметрическим методом, основанным на взаимодействии ионов $Mn(II)$ с формальдоксимом в щелочной среде с образованием бесцветного комплексного соединения, которое на воздухе быстро окисляется и переходит в красно-коричневый (вследствие окисления $Mn(II)$ в щелочной среде кислородом воздуха до $Mn(IV)$) — очень устойчивый комплекс (при соотношении компонентов 1 : 6) состава $[Mn(CH_2NO)_6]^{2-}$ (рис. 2.10).

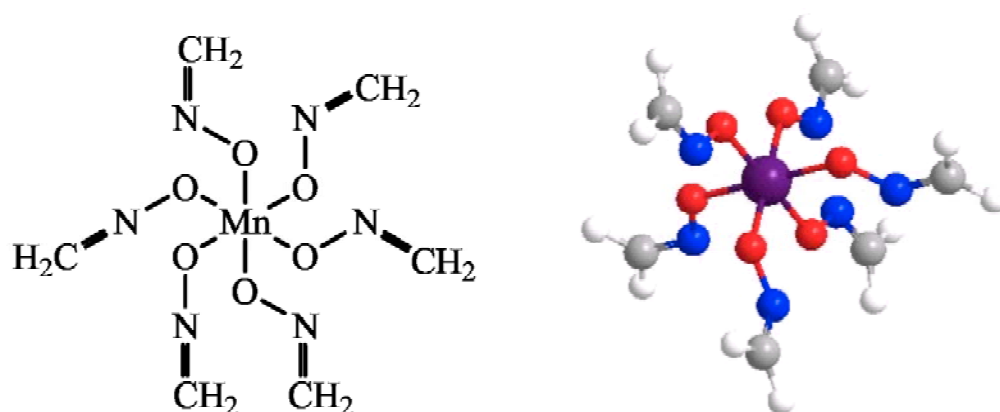


Рис. 2.10. Строение формальдоксимата марганца (структурная формула и строение молекулы).

Состав полученного комплекса не изменяется при разных способах подщелачивания и соотношения реагентов. Максимальное светопоглощение наблюдается при 455 нм и $\epsilon_{\max} = 1.12 \cdot 10^4$ [44, 171, 282, 315, 317]. На рис. 2.11 представлена кривая поглощения комплекса формальдоксима с марганцем при $C(\text{Mn}^{2+}) = 0.4$ моль·л⁻¹ в кварцевых кюветах 10 мм.

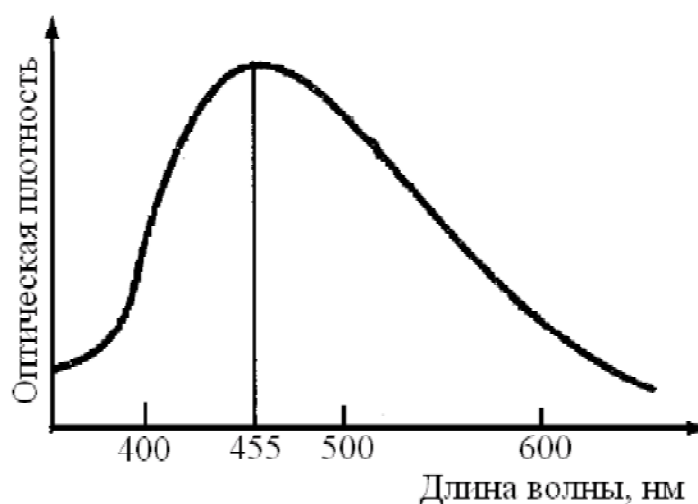


Рис. 2.11. Кривая поглощения раствора комплекса формальдоксима с марганцем.

Оптическая плотность растворов, содержащих ионы Mn^{2+} выражается уравнением Бугера—Ламберта—Бера:

$$D = \epsilon cl, \quad (2.25)$$

где c — концентрация ионов Mn^{2+} ; $l = 5 \cdot 10^{-3}$; $\epsilon = 11.400$.

Сущность метода. Приготавливали исследуемые и стандартные растворы и измеряли их оптические плотности на спектрофотометре СФ-56 относительно нулевого раствора. По полученным данным строили калибровочную кривую и определяют при ее помощи неизвестную концентрацию комплекса марганца с формальдоксимом в растворе. Калибровочную кривую строят по стандартному раствору.

Стандартный раствор марганца (для калибровки спектрофотометра и титрантов) готовили следующим образом. Навеску $\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ массой 4.3880 г растворяли в воде, предварительно добавив 1 мл концентрированной серной кислоты, и довели объем раствора в мерной колбе до 1000 мл [295]. Рабочие растворы получали соответственным разбавлением основного раствора бидистиллятом. В аликвотной части полученного раствора определяли содержание марганца спектрофотометрическим методом в виде формальдоксимового комплекса.

Для определения концентрации марганца строили калибровочный график, изображенный на рис. 2.12. Данные обрабатывали с использованием линейной регрессии в MathCad 11.

Методика выполнения определения. В мерную колбу на 50 мл помещали 1 мл исследуемого раствора, последовательно добавляли 10 мл воды, 0.5 мл раствора формальдоксима (5%), 3.0 мл раствора щелочи ($1 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$). Раствор перемешивали и через 5 мин. добавляли еще 4—5 капель формальдоксима, 0.5 мл раствора щелочи и наблюдали, не увеличивается ли интенсивность окраски. Если интенсивность окраски не изменяется, то растворы в колбах разбавляли до метки водой и после перемешивания фотометрируют его относительно воды в кюветах 10 мм на спектрофотометре СФ-56 относительно раствора формальдоксима такой же концентрации со всеми добавками, за исключением соли исследуемого металла. В качестве нулевого раствора служил раствор, содержащий все реактивы кроме соединений марганца.

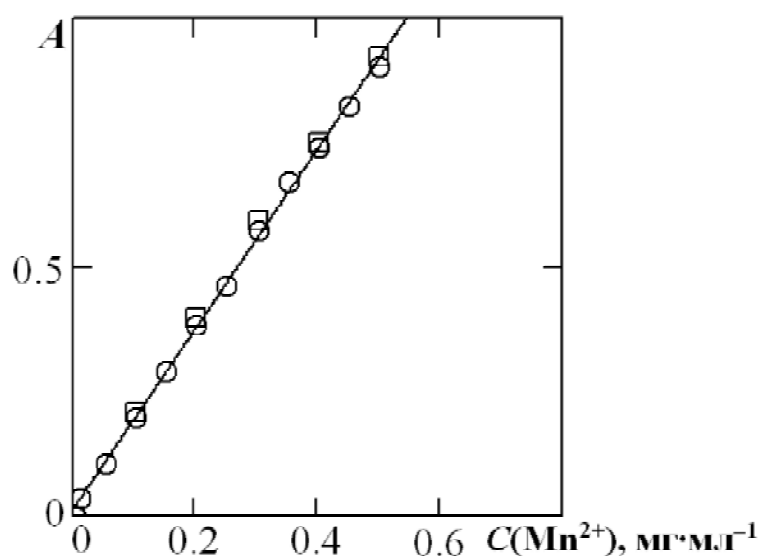


Рис. 2.12. Калибровочный график зависимости концентрации ионов марганца Mn^{2+} от оптической плотности раствора (формальдоксимным методом (○) и титрованием трилоном Б (□) с использованием восстановителей).

Нами разработан трилонометрический метод определения концентрации ионов Mn^{2+} для достоверного определения суммарной концентрации ионов Mn^{2+} . Титрование марганца раствором трилона Б проводят в аммиачно-тарtratной среде в присутствии восстановителя — аскорбиновой кислоты. Индикатором служит эриохром черный Т [315] в смеси с NaCl (1 : 100).

2.5.5. Методика изучения кислотно-основных равновесий [261, 265, 372]

Проводили методом потенциометрического титрования с использованием комбинированного (стеклянного и хлорсеребряного) электрода и термодатчика. Измерение значения величины pH осуществлялось pH-метром марки Эксперт-001. Оксиды (MnO , Mn_3O_4 , Mn_2O_3 , MnO_2) квалификации х.ч. массой 1 г (на 50 мл раствора) помещался в

герметичную термостатируемую ячейку. Раствор гидроксида калия (KOH) для титрования предварительно освобождали от карбонатов.

Оборудование для титрования. Для потенциометрического титрования использовали рН-метр ЭКСПЕРТ-001 с градуировкой 0.001 единицы рН. Показания прибора были устойчивыми так долго, как это необходимо для определения рК стабильность рН-метра определяли по 0.05 М раствору бифталата калия. Шкалу потенциометра устанавливали на значение величины рН 4.0 [317—335].

Титрование проводили в высоком стакане емкостью 100 мл. Стакан закрывается пробкой с отверстиями, из которых два предназначены для электродов, одно для подачи азота (водорода), одно для термометра и одно для — микрошприца.

Электроды не должны слишком плотно сидеть в пробке. Их присоединяли с помощью проводов к клеммам рН-метра, а штатив заземляли. Устройство показано на рис. 2.13. Перемешивание осуществляли, барботируя через раствор струю азота. Во время замера показаний прибора подачу газа прекращали. Азот сначала очищали, пропуская его через раствор Физсера, который готовится раствором смеси гидросульфита натрия (NaHSO_3), натриевой соли антрахинонсульфоокислоты (0.8 г) и гидроксида натрия (15 г) в воде (100 мл). Освобожденный таким образом от кислорода и диоксида углерода азот очищается от капелек щелочи пропусканием через небольшое количество воды (сосуд Дрекселя).

Титрование проводили из бюретки, либо из микрошприца. При использовании бюретки для дозировки щелочи, ее защищали от попадания углекислого газа.

Для получения достоверных результатов необходим строгий контроль температуры. Для этого использовали сосуд с рубашкой, в котором циркулирует вода с заданной температурой из термостата [334].



Рис. 2.13. Стандартный прибор для титрования суспензий.

Методика приготовления растворов. Раствор готовили на бидистиллированной воде (не содержащей оксид углерода (IV), достаточно малой электропроводностью — 10^{-5} Ом^{-1}). Титруемое вещество растворяли, перемешивая на магнитной мешалке. До полного растворения не следует помещать в сосуд. Приготовление гидроксида калия, свободного от карбонатов осуществляли по методике [334].

Выбор концентрации для титрования. Если растворимость вещества позволяет, то предпочтительно титровать его при концентрации равной 0.01 М. При этой концентрации эффект активности γ мал. Однако можно использовать растворы с концентрацией до 0.5 М, если принимать во внимание поправку на активность ионов H^+ . Пределы, в которых рК можно определять достаточно точно с помощью стеклянного электрода, составляли от 1.5 до 11.5, для этого использовали уравнения титрования [334].

2.5.6. Методика адсорбционных исследований на оксидах марганца

Проводили в термостатируемой ячейке объемом 250 мл при постоянной конвекции ячейки аргоном для предотвращения попадания атмосферной углекислоты. Суспензию готовили непосредственно в ячейке. Значение pH среды регулировали с помощью растворов кислоты (HCl) или щелочи (NaOH) [336—343].

2.5.7. Методика электрохимических исследований на диоксиде марганца в сернокислых растворах

Исследования проводили в растворах H_2SO_4 с разными значениями величины pH (1.0—3.0). Диоксид марганца получали электрохимическим осаждением на платиновом электроде с геометрической поверхностью 0.62 см^2 . Электрод сравнения хлорсеребряный (номинальный потенциал по водородной шкале $+0.201 \pm 0.002 \text{ В}$), потенциалы приведены по нормальному водородному электроду, вспомогательный электрод — платиновый. Измерения проводили в трехэлектродной электрохимической ячейке (рис. 2.14) [344] при разных скоростях развертки в потенциодинамическом режиме (потенциостат IPC PRO MF) в электрохимических ячейках.

Платиновый электрод предварительно обрабатывали концентрированной соляной кислотой, затем насыщенным раствором гидроксида натрия и тщательно промывали бидистиллированной водой. После этих операций электрод помещали в ячейку, заполненную раствором. Рабочий раствор два часа продували тщательно очищенным аргоном при температуре 293 К в отдельном сосуде и затем без контакта с воздухом переливали в рабочую ячейку, где еще два часа удаляли следы кислорода при 293 К. Затем в течение 15 мин осаждали MnO_2 при плотности анодного тока $0.2 \text{ А} \cdot \text{см}^{-2}$ и температуре 308 К; дальнейшее двухчасовое осаждение $\gamma\text{-}MnO_2$ проводили в режиме циклирования: 50 с — при катодном токе -1 мА

(сравливание наиболее активных участков поверхности пленки), 50 с — при анодном токе +4 мА (осаждение оксида марганца на поверхности электрода). Данный режим осаждения позволяет получить на поверхности платинового электрода пленку из $\gamma\text{-MnO}_2$ устойчивый не только в растворах серной кислоты, но и в сернокислых растворах щавелевой кислоты. После осаждения пленки (0.1 мм) электрод промывали бидистиллированной водой. Литературные данные [281, 345] и данные РФА подтвердили, что полученное темно-коричневое, плотно прилегающее к электроду покрытие, представляет собой электролитически осажденный $\gamma\text{-MnO}_2$.

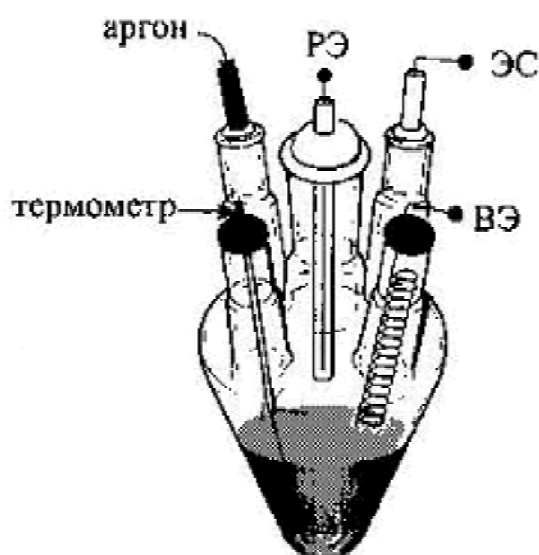


Рис. 2.14. Трехэлектродная ячейка для циклической вольтамперометрии с тремя электродами: ВЭ — вспомогательный электрод (противозлектрод), ЭС — электрод сравнения, РЭ — рабочий электрод.

2.6. Методы обработки кинетических данных

Для определения погрешностей полученных данных использовали стандартные алгоритмы: MatLab, Origin, MathCad и др. [68, 346—350, 379], которые использовались в целях:

- 1) определения среднего значения измеряемой величины X ;
- 2) определения квадратов отклонений каждого измерения d_1^2 ;
- 3) определения среднеквадратичного отклонения:

$$\sigma_X = \sqrt{\frac{1}{N-1} \left(\sum_{i=1}^N d_1^2 \right)}, \quad (2.26)$$

где N — общее число измерений;

- 4) определения стандартной ошибки σ_X (случайной составляющей):

$$\sigma_{\bar{X}} = \frac{\sigma_{\bar{X}}}{\sqrt{N}}; \quad (2.27)$$

- 5) определения систематической погрешности измерительных приборов σ ;

- 6) определения точности измерения с учетом случайной и систематической составляющих:

$$\sigma = \sqrt{\sigma \frac{2}{X} + \sigma^2}; \quad (2.28)$$

- 7) определения относительной погрешности измерений:

$$\sigma_0 = \frac{\sigma_X}{X}, \quad (2.29)$$

- 8) обработки экспериментальных данных с использованием нелинейных регрессий.

Пример статистической обработки данных кинетических измерений растворения оксидов марганца в серной кислоте при 80°C (рН 2.7). Определение доли растворенного оксида (α) при выдержке в растворе серной кислоты в течение 10 мин (τ).

Систематическая ошибка при определении концентрации ионов марганца (II) спектрофотометрическим методом составляет около 2%. Для отбора 10 мл пробы в условиях эксперимента требуется 4 с, что составляет 0.67% от 10 мин — погрешность измерения времени. Таким образом, систематическая ошибка измерений σ составляет:

$$\frac{\delta}{X} = \sqrt{2^2 + 0.67^2} \% \approx 2.1\%, \quad (2.30)$$

$$\delta = 4.7 / 0.021 = 0.099. \quad (2.31)$$

В таблице 2.2 приведены спектрофотометрические методы расчета доли растворенного оксида марганца (III).

Таблица 2.2

Спектрофотометрический метод расчета доли растворенного оксида марганца (III)

№ п/п	$\alpha_1 \cdot 10^2$	d_1^2
1	4.95	0.0625
2	4.50	0.0400
3	4.65	0.0025
$\sigma_x = 0.229; \sigma_{\bar{X}} = 0.162$	$\bar{\alpha} = 4.7$	$\sum d_1^2 = 0.105$

Точность измерения доли растворенного оксида марганца (III) составляет $\sigma = 0.2$, относительная погрешность метода $\sigma_0 = 4\%$. При $\tau = 10$ мин и $\alpha = (4.7 \pm 0.2) \cdot 10^{-2}$ (погрешность 4%).

Наилучшие значения α и погрешность вычисляли по формулам:

$$\alpha_{\text{наил}} = \frac{\sum \alpha_i \omega_i}{\sum \omega_i}, \quad (2.32)$$

$$\sigma_{\text{наил}} = (\sum \omega_i)^{-1/2}, \quad (2.33)$$

где $\omega_i = \sigma_i^{-2}$.

Таким образом, конечный результат определения доли растворенного оксида марганца (III) после 10-ти минутной выдержки в растворе серной

кислоты (рН 2.7) при 20°C двумя независимыми методами имеет вид:
 $\alpha = (4.7 \pm 0.16) \cdot 10^{-2}$ (погрешность 3.4%).

Сглаживание данных эксперимента

Полученные экспериментальные данные нелинейно сглаживали с помощью интерполяционных полиномов третьей степени и программ, нелинейных 2D & 3D регрессии (таблица 2.2).

Из таблицы 2.3 следует, что отклонение сглаженного значения $\bar{\alpha}_i$, от полученного α , лежит в пределах погрешности эксперимента. Сглаживание кинетических данных проводилось для упрощения процедуры дифференцирования.

Таблица 2.3

Сравнение полученных (α_i) и сглаженных значений доли растворенного оксида марганца (III).

τ , мин.	$\alpha_i \cdot 10^2$	$\sigma_{0,\%}$	$\bar{\alpha}_i \cdot 10^2$	$ \alpha_i - \bar{\alpha}_i \cdot 10^2$	$\sigma_{\text{сгл}}^*$, %
5	3.5 ± 0.12	3.5	3.426	0.074	2.1
10	4.7 ± 0.16	3.4	4.688	0.012	0.3
15	6.5 ± 0.24	3.7	6.395	0.105	1.6
20	8.8 ± 0.3	3.6	8.686	0.114	1.3
25	12.1 ± 0.4	3.5	11.729	0.371	3.1
30	15.4 ± 0.5	3.0	15.714	0.314	2.0
35	20.1 ± 0.7	3.7	20.836	0.736	3.7
40	26.9 ± 0.9	3.2	27.259	0.359	1.3
45	34.6 ± 1.1	3.1	35.061	0.461	1.3
50	43.8 ± 1.3	3.0	44.155	0.355	0.8
55	54.1 ± 1.8	3.3	54.225	0.125	0.2
60	64.2 ± 1.9	2.9	64.694	0.494	0.8

$\sigma_{\text{сгл}}^*$, % — относительная погрешность.

ГЛАВА 3.

ВЛИЯНИЕ СТЕХИОМЕТРИЧЕСКОГО И НЕСТЕХИОМЕТРИЧЕСКОГО СОСТАВА ОКСИДА МАРГАНЦА НА ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ, ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ И КИНЕТИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ

Отсутствие атома (иона) одного из элементов соединения в некоторых узлах его кристаллической решетки обуславливает изменение его состава — отклонение от стехиометрии — количественные соотношения между веществами, участвующими в химической реакции [1].

Отклонения от стехиометрии могут быть связаны и с дефектами внедрения, возможны также разные комбинации двух рассмотренных механизмов. Известны также линейные, поверхностные и объемные дефекты. Среди неорганических веществ имеется огромное число нестехиометрических соединений, таковыми, в частности, является большинство оксидов d-элементов (в том числе — оксиды марганца).

Рассмотрим влияние стехиометрического и нестехиометрического состава оксида марганца ($x = O/Mn$) на термодинамические, электрохимические и кинетические процессы взаимодействия с растворами серной кислоты разных концентраций.

3.1. Влияние стехиометрического и нестехиометрического состава оксида марганца на термодинамические параметры

Влияние состава оксида марганца (x) на термодинамические и кинетические параметры неоднократно обсуждалось в литературе. Было установлено, что имеется связь между разными термодинамическими параметрами и стехиометрическим составом. На кинетические и термодинамические параметры влияет состав оксида марганца, поэтому возникает необходимость рассмотреть вопрос влияния зависимости

свободной энергии Гиббса на процесс взаимодействия оксидов марганца с растворами серной кислоты.

3.1.1. Связь изобарно-изотермического потенциала и стехиометрического состава оксида марганца

Известно, что термодинамическая устойчивость оксидов сильно увеличивается, если эти соединения находятся в растворах. С этой целью нами был произведен литературный [13, 272, 351] и математический анализ термодинамических данных образования оксидов марганца в зависимости от разного стехиометрического и нестехиометрического состава.

На основании литературных данных [351] нами установлена связь между изобарно-изотермическим потенциалом образования оксидов марганца $\Delta G_f^\circ(\text{MnO}_x) = \Delta G_f^\circ(x)$ из простых веществ и их стехиометрическим и нестехиометрическим составом x . Данную зависимость приближенно можно выразить следующим эмпирическим уравнением:

$$\frac{\Delta G_f^\circ(x)}{x} = \frac{\Delta G_f^\circ(i)}{i} - \frac{\Delta G_f^\circ(i)/i + \Delta G_f^\circ(j)/j}{(i-j)}(i-x) =$$

$$= -496.377 + 132.678 \cdot x \frac{\text{кДж}}{\text{г-ат.О}}, \quad (3.1)$$

где $\Delta G_f^\circ(i)$, $\Delta G_f^\circ(j)$ — табличные значения изобарно-изотермических потенциалов образования оксидов марганца известного состава MnO_i и MnO_j приведены в таблице 3.1.

Таблица 3.1

Значения изобарно-изотермических потенциалов образования оксидов марганца из простых веществ

Значения x в MnO_x $-\Delta G_f^\circ(x)/x$, кДж·(моль·ат.О) ⁻¹	MnO	Mn ₃ O ₄	Mn ₂ O ₃	MnO ₂	Mn ₂ O ₅	MnO ₃
		1.00	1.33	1.50	2.00	2.50
Рассчитанные по (3.1)	363.68	319.51	297.36	231.04	164.67	98.31
Справочные данные $-\Delta G_f^\circ(x)/x$ [351]	363.60	320.93	293.51	233.51	—	98.31

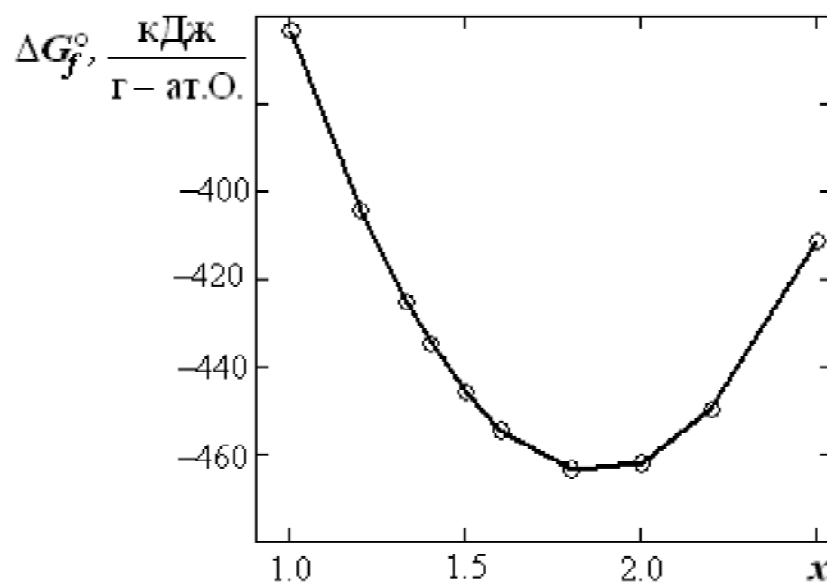


Рис. 3.1. Зависимость $\Delta G_f^\circ(MnO_x)$ от разного стехиометрического и нестехиометрического состава x оксида марганца.

На рис. 3.1 представлена зависимость свободной энергии Гиббса образования оксидов марганца $\Delta G_f^\circ(MnO_x)$ от стехиометрического и нестехиометрического соотношения в оксиде кислород/марганец x , которая позволила установить между ними квадратичную зависимость (рис. 3.1) и описать уравнением вида:

$$\Delta G_f^\circ(MnO_x) = -496.377 \cdot x + 132.678 \cdot x^2, \quad (3.2)$$

Полученный график (рис. 3.1) спрямляли в координатной зависимости $\Delta G_f^\circ(\text{MnO}_x)/x$ от x (рис. 3.2).

Из линейной зависимости, представленной на рис. 3.2, можно сделать вывод, что с увеличением содержания числа атомов кислорода в оксидах марганца термодинамическая устойчивость оксидов марганца в ряду $\text{MnO}_2 - \text{Mn}_2\text{O}_3 - \text{Mn}_3\text{O}_4 - \text{MnO}$ уменьшается.

Найденные закономерности в уравнении (3.1) позволяют рассчитывать окислительно-восстановительные потенциалы, возникающие на границе оксид/электролит (раздел 3.1.2).

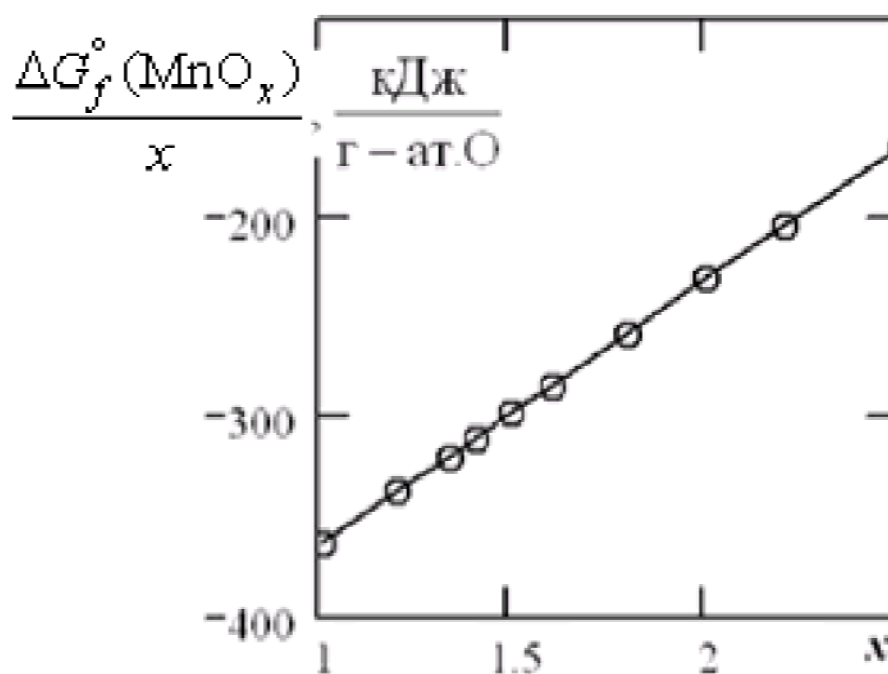


Рис. 3.2. Зависимость $\Delta G_f^\circ(\text{MnO}_x)/x$ от разного стехиометрического и нестехиометрического состава x оксида марганца.

3.1.2. Расчет свободной энергии Гиббса для обоснования процесса диспропорционирования оксидов марганца в кислых средах от стехиометрического и нестехиометрического состава (x)

Используя зависимость изменения свободной энергии Гиббса от степени окисления марганца в его оксиде можно рассчитать:

1) Направление протекания всех процессов при изменении стехиометрического и нестехиометрического состава оксида марганца.

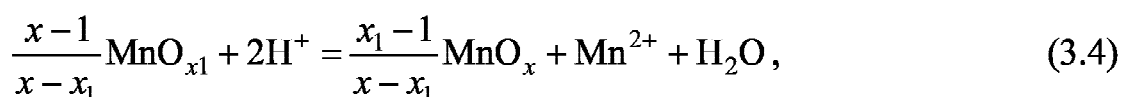
2) Значение электрохимического потенциала.

3) Изменение растворимости оксидов марганца разного стехиометрического и нестехиометрического и нестехиометрического состава оксида марганца.

Расчет свободной энергии Гиббса процесса диспропорционирования оксидов марганца (ΔG°) при взаимодействии с сернокислыми растворами в зависимости от стехиометрического и нестехиометрического состава оксида марганца (x_1) проводился по формуле:

$$\Delta G^\circ = \left(\frac{x_1 - 1}{x - x_1} \Delta G_f^\circ(\text{MnO}_x) + \Delta G_f^\circ(\text{Mn}^{2+}) + \Delta G_f^\circ(\text{H}_2\text{O}) \right) - \left(\frac{x - 1}{x - x_1} \Delta G_f^\circ(\text{MnO}_{x_1}) \right), \quad (3.3)$$

с использованием уравнения (3.4):



где x_1 — исходное и x — конечное соотношение $\text{O}^{2-}/\text{Mn}^{n+}$ в оксидной фазе соответственно.

После преобразования уравнения (3.3) с использованием уравнения (3.4) получаем уравнение (3.1).

Наши результаты расчета свободной энергии Гиббса диспропорционирования оксидов марганца (на основе термодинамических данных [351]) при растворении в растворах серной кислоты низких концентраций (до $5 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$), в зависимости от стехиометрического и нестехиометрического состава (x, x_1) представлены в таблице 3.2.

Таблица 3.2

Результаты расчета свободной энергии Гиббса процесса диспропорционирования оксидов марганца разного стехиометрического и нестехиометрического состава (x) в кислых средах, рассчитанные по уравнениям (3.2)—(3.4)

Значение x_1 в реакции (3.4)	Значение x в реакции (3.4)	$\Delta G_f^\circ(\text{MnO}_x)$, кДж·моль ⁻¹	$\Delta G_{\text{диспропорц.}}$, кДж·моль ⁻¹	$\Delta G_f^\circ(\text{MnO}_x) / x$, кДж·моль ⁻¹
1.0	2.0	-363.699	—	-363.699
1.2	2.0	-404.596	-537.048	-337.163
1.33	2.0	-425.487	-58.030	-319.915
1.4	2.0	-434.879	-46.659	-310.628
1.5	2.0	-446.040	-35.020	-297.360
1.6	2.0	-454.548	-21.933	-284.092
1.8	2.0	-463.602	-4.602	-257.557
2.0	2.0	-462.042	0.000	-231.021

На основании данных табл. 3.2 можно рассчитать значения свободной энергии Гиббса в зависимости от стехиометрического состава оксида марганца по уравнениям (3.2) и (3.4):

$$\frac{\Delta G_f^\circ(\text{MnO}_x)}{x} = -496.377 + 132.678 \cdot x. \quad (3.5)$$

Построенные графики по уравнениям (3.2) и (3.5), представленные на рис. 3.1 и рис. 3.2 (соответственно), выражают зависимость величины свободной энергии Гиббса от стехиометрического состава x оксида марганца и имеют квадратичную и линейную зависимости (соответственно).

С учетом уравнения (3.2) и уравнения (3.5) построен график (рис. 3.3) зависимости свободной энергии Гиббса от стехиометрического и нестехиометрического состава (x) оксидов марганца при их диспропорционировании на основе данных, приведенных в таблице 3.2.

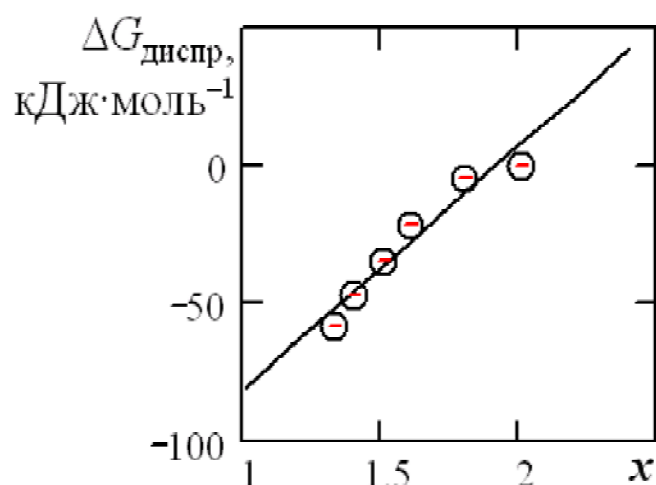
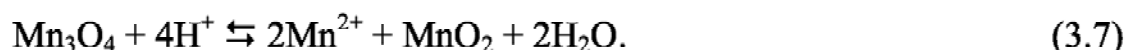
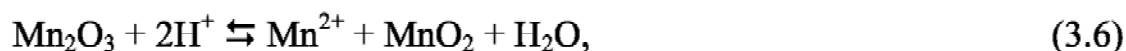


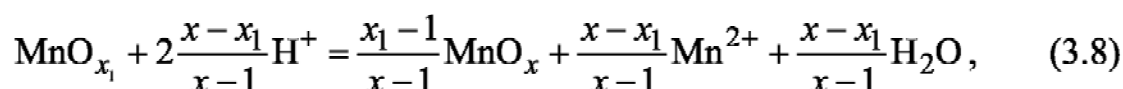
Рис. 3.3. График зависимости величины свободной энергии Гиббса процесса диспропорционирования оксидов марганца от стехиометрического и нестехиометрического состава x при взаимодействии с разбавленными кислотами (до $5 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$).

Из анализа рис. 3.3 следует, что степень диспропорционирования оксидов марганца уменьшается от $x = 1$ к $x = 2$ и как следствие зависит от стехиометрического состава оксида марганца, что подтверждено экспериментальными исследованиями (раздел 3.2 и раздел 3.3).

Детальный анализ полученных данных подтверждает, что продуктами взаимодействия оксидов марганца (Mn_2O_3 и Mn_3O_4) с разбавленными растворами серной кислоты можно описать следующими уравнениями реакций:



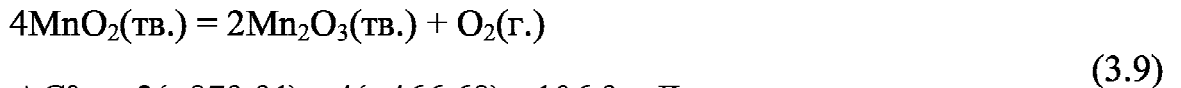
Реакцию взаимодействия оксидов марганца с растворами серной кислоты низких концентраций можно представить в общем виде схемой:



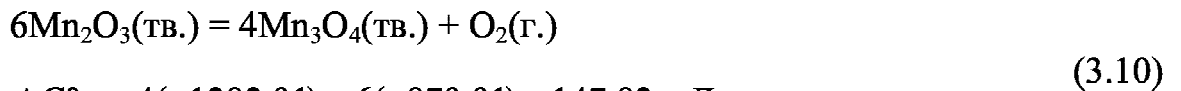
где x_1 — исходное и x — конечное отношение $\text{O}^{2-}/\text{Mn}^{n+}$ в оксидной фазе соответственно.

3.1.3. Влияние парциального давления кислорода при термической диссоциации оксидов марганца на их стехиометрический состав

На основе обработки литературных данных [63] (используя свободную энергию Гиббса) рассчитаны значения величин энергии Гиббса для реакций последовательного отщепления кислорода по уравнениям (3.9)—(3.12) в ряду $\text{MnO}_2 — \text{Mn}_2\text{O}_3 — \text{Mn}_3\text{O}_4 — \text{MnO}$ при термическом разложении:



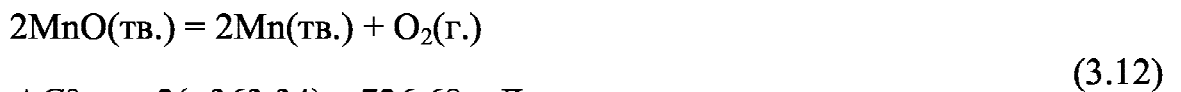
$$\Delta G^\circ_p = 2(-879.91) - 4(-466.68) = 106.9 \text{ кДж},$$



$$\Delta G^\circ_p = 4(-1282.91) - 6(-879.91) = 147.82 \text{ кДж},$$



$$\Delta G^\circ_p = 6(-363.34) - 2(-1282.91) = 385.78 \text{ кДж},$$



$$\Delta G^\circ_p = -2(-363.34) = 726.68 \text{ кДж}.$$

Нами найдено, что логарифм парциального давления кислорода $\lg p(\text{O}_2)$ линейно зависит от стехиометрического состава (x) оксида марганца и описывается уравнением (Клапейрона—Клаузиуса) вида:

$$\lg p(\text{O}_2) = \frac{(21540 - 25960 \cdot x)}{T} + 2.9. \quad (3.13)$$

Из анализа данных, представленных на рис. 1.13, следует, что теплота испарения (диссоциации) оксида марганца линейно зависит от состава оксида марганца и доказывает атермальность растворов смешанных оксидов.

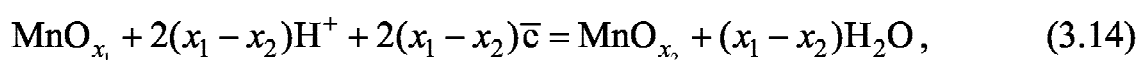
Найденная зависимость (3.13) позволяет рассчитывать давление кислорода над оксидом марганца в зависимости от значения температуры, не проводя экспериментальных исследований. Используя уравнение (3.13) нами подтверждено, что в ряду оксидов $\text{MnO}_2 — \text{Mn}_2\text{O}_3 — \text{Mn}_3\text{O}_4 — \text{MnO}$ происходит снижение давления кислорода для реакции последовательного отщепления кислорода (3.9)—(3.12).

3.1.4. Зависимость окислительно-восстановительных потенциалов на границе оксид/электролит от состава оксида марганца для разных окислительно-восстановительных равновесий

Уравнение зависимости образования оксида марганца из простых веществ $\Delta G_f^\circ,_{298}$ позволяет найти связь между окислительно-восстановительным потенциалом и составом оксида марганца.

Потенциалоопределяющие реакции взаимодействия оксидов марганца с растворами кислот близки к равновесным, так как ток обмена ионов оксидной фазы относительно электролита значительно превосходит ток растворения. Значение величины потенциала на границе оксид/электролит может определяться одной из электродных реакций, обратимых относительно:

1. Ионов водорода (кислорода):



$$E = E^\circ(x_1, x_2) - 1.374(x_1 + x_2) - 0.0591\text{pH}. \quad (3.15)$$

Результаты расчета зависимости электродных потенциалов оксида марганца, в зависимости от стехиометрического состава, по уравнениям (3.14) и (3.15) представлены в таблице 3.3.

Таблица 3.3

Зависимость электродных и изобарно-изотермических потенциалов образования оксидов марганца от стехиометрического состава

$x_1 \backslash x_2$	Значения E , В (для реакции 3.14)					E , В для реакции (3.16)
	0.00	1.00	1.33	1.50	2.00	
0.00	—	-0.653	-0.426	-0.309	+0.034	-1.196
1.00	-0.653	—	+0.260	+0.377	+0.721	—
1.33	-0.426	+0.260	—	+0.603	+0.947	+1.890
1.50	-0.309	+0.377	+0.603	—	+1.064	+1.460
2.00	+0.034	+0.721	+0.947	+1.064	—	+1.262

Из таблицы 3.3 следует, что $\Delta G_f^\circ(\text{MnO}_x)$ описывается уравнением (3.2).

На основе данных таблицы 3.3 и уравнения (3.15) построен график зависимости значений величины электродного потенциала E от стехиометрического состава оксида марганца x и концентрации ионов Mn^{2+} в растворе серной кислоты концентрацией $0.1 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$ и температуре 293 К , представленного на рис. 3.4.

Из анализа данных рис. 3.4 следует, что между рассчитанными и экспериментальными значениями имеется линейная зависимость.

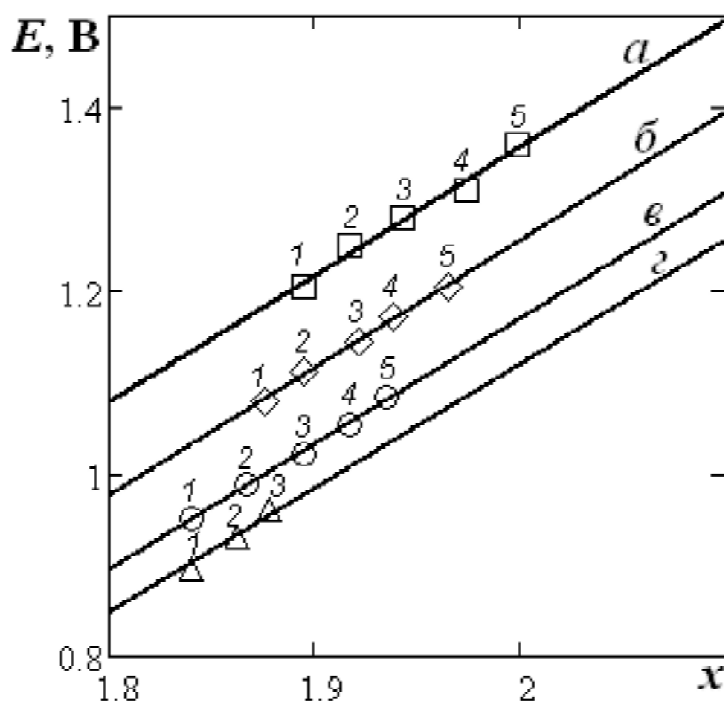
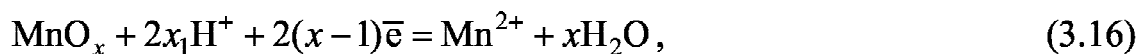


Рис. 3.4. График зависимости электродного потенциала оксидно-марганцевого электрода и стехиометрического состава оксида марганца MnO_x от величины pH раствора (*a* — 1.40, *б* — 2.54, *в* — 3.54, *г* — 4.54) и концентрации ионов Mn^{2+} в растворе: 1 — $5 \cdot 10^{-2}$, 2 — $5 \cdot 10^{-3}$, 3 — $5 \cdot 10^{-4}$, 4 — $5 \cdot 10^{-5}$, 5 — $5 \cdot 10^{-6}$ моль \cdot л $^{-1}$.

2. На границе оксид/электролит существует равновесие не только по ионам водорода, но и по ионам металла. В литературе существуют разные эмпирические уравнения, которые позволяют описать природу равновесий ионов металла и водорода (кислорода). Согласно уравнению Феттера [352] на границе оксид/электролит возникает потенциалопределяющая реакция, которую можно представить в виде уравнений:



$$E = E^\circ - \frac{0.0591 \cdot x}{x-1} \cdot \text{pH} - \frac{0.0291 \cdot x}{x-1} \cdot \lg[\text{Mn}^{2+}], \quad (3.17)$$

где E° — стандартный электронный потенциал, зависящий от значения x (при $x = 1.33$ $E^\circ = 1.84$ В, при $x = 1.5$ $E^\circ = 1.40$ В, при $x = 2.00$ $E^\circ = 1.20$ — 1.30 В).

Представляет интерес дать математическое описание потенциалопределяющей реакции (3.16) путем расчета значения потенциала E реакции (3.16), если известна связь между изобарно-изотермическим потенциалом образования оксидов марганца $\Delta G_f^\circ(\text{MnO}_x)$ и стехиометрическим составом x , согласно эмпирическому уравнению (3.1).

Вывод значения окислительно-восстановительного потенциала E , для реакции (3.16), основан на уравнении:

$$E = \frac{\Delta G_x^\circ}{(2x-2)F}, \quad (3.18)$$

где $\Delta G_f^\circ(x) = \Delta G_f^\circ(\text{Mn}^{2+}) + x\Delta G_f^\circ(\text{H}_2\text{O}) - \Delta G_f^\circ(\text{MnO}_x)$.

Подставив значение $\Delta G_f^\circ(\text{MnO}_x)$ из уравнения (3.1) получим:

$$\Delta G_f^\circ(x) = \Delta G_f^\circ(\text{Mn}^{2+}) + x\Delta G_f^\circ(\text{H}_2\text{O}) - x\Delta G_f^\circ(\text{MnO}_i) / i + \frac{\Delta G_f^\circ(\text{MnO}_j) / j - \Delta G_f^\circ(\text{MnO}_i) / i}{(j-i)}(i-x)x, \quad (3.19)$$

$$\Delta G_f^\circ(x) = \Delta G_f^\circ(\text{Mn}^{2+}) + x \left(\Delta G_f^\circ(\text{H}_2\text{O}) - \Delta G_f^\circ(\text{MnO}_i) / i + \frac{\Delta G_f^\circ(\text{MnO}_j) / j - \Delta G_f^\circ(\text{MnO}_i) / i}{(j-i)} \right) - \frac{\Delta G_f^\circ(\text{MnO}_j) / j - \Delta G_f^\circ(\text{MnO}_i) / i}{(j-i)} x^2. \quad (3.20)$$

Сделаем ряд математических преобразований уравнения (3.19) найдем:

$$\Delta G_f^\circ(x) = \Delta G_f^\circ(\text{Mn}^{2+}) - x\Delta G_f^\circ(\text{Mn}^{2+}) + x \left(\Delta G_f^\circ(\text{H}_2\text{O}) - \Delta G_f^\circ(\text{Mn}^{2+}) - \frac{\Delta G_f^\circ(\text{MnO}_i)}{i} + \frac{\Delta G_f^\circ(\text{MnO}_j) / j - \Delta G_f^\circ(\text{MnO}_i) / i}{(j-i)} \right) - \frac{\Delta G_f^\circ(\text{MnO}_j) / j - \Delta G_f^\circ(\text{MnO}_i) / i}{(j-i)} x^2, \quad (3.21)$$

$$\Delta G_f^\circ(x) = (1-x) \cdot \Delta G_f^\circ(\text{Mn}^{2+}) + x \left(\Delta G^\circ + \frac{\Delta G_f^\circ(\text{MnO}_j) / j - \Delta G_f^\circ(\text{MnO}_i) / i}{(j-i)} i + \frac{\Delta G_f^\circ(\text{MnO}_j) / j - \Delta G_f^\circ(\text{MnO}_i) / i}{(j-i)} j + \right. \\ \left. + \frac{ji(\Delta G_f^\circ(\text{MnO}_j) / j - \Delta G_f^\circ(\text{MnO}_i) / i)}{(j-i)} \right) - \frac{\Delta G_f^\circ(\text{MnO}_j) / j - \Delta G_f^\circ(\text{MnO}_i) / i}{(j-i)} x^2, \quad (3.22)$$

$$\Delta G_f^\circ(x) = -(x-1) \cdot \Delta G_f^\circ(\text{Mn}^{2+}) + x \left(\Delta G^\circ - \frac{\Delta G_f^\circ(\text{MnO}_j) / j - \Delta G_f^\circ(\text{MnO}_i) / i}{(j-i)} + \frac{ji(\Delta G_f^\circ(\text{MnO}_j) / j - \Delta G_f^\circ(\text{MnO}_i) / i)}{(j-i)} \right) - \\ - \frac{\Delta G_f^\circ(\text{MnO}_j) / j - \Delta G_f^\circ(\text{MnO}_i) / i}{(j-i)} x^2 \quad (3.23)$$

После математических преобразований получим выражение электродного потенциала E_x° :

$$E_x^\circ = \frac{\Delta G_f^\circ(x)}{(2x-2) \cdot F} = -(x-1) \cdot \Delta G_f^\circ(\text{Mn}^{2+}) - \frac{\Delta G_f^\circ(\text{MnO}_j)_{\text{MnO}_j} / j - \Delta G_f^\circ(\text{MnO}_i) / i}{(j-i) \cdot (2x-2) F} \cdot x \cdot \\ \cdot \left(x^2 - \frac{\Delta G^\circ(j-i)}{\Delta G_f^\circ(\text{MnO}_j) / j - \Delta G_f^\circ(\text{MnO}_i) / i} - (j-i) + ji \right) x \quad (3.24)$$

Для реальных условий нами установлено, что скачок электродного потенциала на границе раздела $\text{MnO}_x/\text{электролит}$ определяется реакцией (3.15), а его величина может быть рассчитана по уравнению:

$$E = -1.198 + 0.687 \cdot \frac{x^2 - 0.211 \cdot x}{x-1} - \frac{x}{x-1} \cdot 0.059 \cdot \text{pH} - \frac{0.0295}{x-1} \cdot \lg[\text{Mn}^{2+}]. \quad (3.25)$$

Из соотношений:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial E}{\partial \text{pH}} \right)_{C(\text{Mn}^{2+})} &= \frac{0.059 \cdot x}{x-1} \text{ В} ; \\ \left(\frac{\partial E}{\partial \lg C(\text{Mn}^{2+})} \right)_{\text{pH}} &= \frac{0.0295}{x-1} \text{ В} . \end{aligned} \quad (3.26)$$

могут быть рассчитаны значения x для поверхностного состава оксида марганца, при изменении концентраций ионов водорода и ионов марганца в растворе.

Проверка уравнения (3.25) может быть осуществлена при сопоставлении теоретической и экспериментальной зависимости значений величины электродного потенциала от стехиометрического и нестехиометрического состава оксида марганца x , представленной на рис. 3.5.

Сравнение экспериментальных и теоретических значений позволяет утверждать, что эмпирическое уравнение (3.25) хорошо описывает полученные экспериментальные значения. Анализ данных рис. 3.5 показывает, что оксид марганца относительно раствора может принимать минимальное значение величины электродного потенциала. Найденная зависимость приводит к тому, что нестехиометрический состав принимает такое значение, чтобы возникал минимальный потенциал поляризации E_{\min} на границе оксид/электролит, который соответствует строго заданному стехиометрическому или нестехиометрическому составу оксида марганца при постоянной величине pH раствора и $C(\text{Mn}^{2+}) = 0.1 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$.

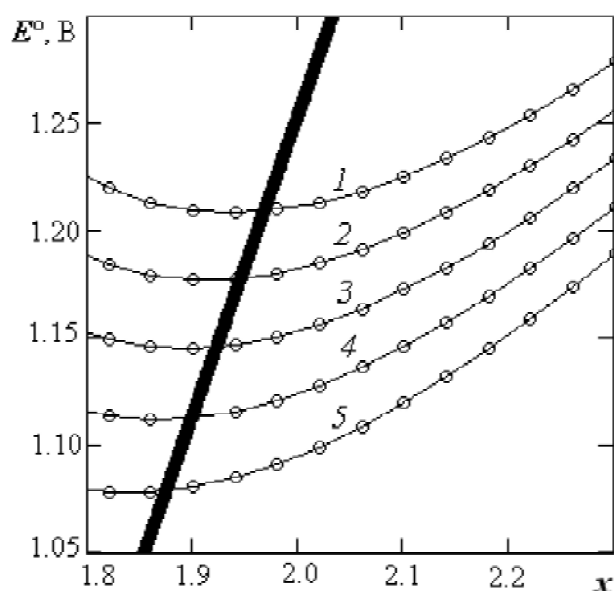


Рис. 3.5. Зависимость значений величины окислительно-восстановительного потенциала E от стехиометрического и нестехиометрического состава оксида марганца x при постоянной величине рН раствора (1 — 0.0, 2 — 5.0, 3 — 6.0, 4 — 7.0, 5 — 8.0) и концентрации ионов Mn^{2+} равной $0.1 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$.

3.1.5. Влияние состава оксида марганца на растворимость

С помощью диаграммы зависимости E —рН и равновесий (3.27)—(3.30) [5, 251] нами изучена зависимость растворимости оксидов марганца в зависимости от стехиометрического состава. Суммарная растворимость определяется равновесиями по реакциям:



$$\Delta_f G^\circ(\text{MnO}) = -363.34 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$$

$$\Delta_f G^\circ(\text{Mn}^{2+}) = -228.00 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$$

$$\Delta_f G^\circ(\text{H}_2\text{O}) = -237.24 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$$

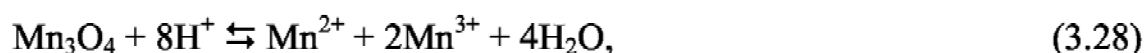
$$\Delta G^\circ_p = (-237.40 - 228.00) - (-363.34) = -101.06 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$$

$$K = 10^{\frac{-\Delta G \cdot 1000}{2.3 \cdot RT}}$$

$$\lg K = 7.624 \cdot 10^{17}$$

$$\lg \text{MnO} = \lg K - \text{pH}$$

$$S = 10^{\lg K - \text{pH}}$$



Рассчитанные значения зависимости величины логарифма растворимости $\lg S$ оксидов марганца для MnO и Mn_3O_4 от значения величины pH раствора приведены на рис. 3.6.

Из рис. 3.6 видно, что оксиды MnO и Mn_3O_4 имеют высокую растворимость, а остальные оксиды марганца имеют низкую растворимость (на рис. 3.6 не показаны), причем Mn_3O_4 растворяется лучше, чем MnO в пределах значения величины pH раствора от -5 до 0 .

Найденные закономерности по растворимости оксидов марганца и их аппроксимация позволяет уточнять термодинамические значения оксидов марганца разного стехиометрического состава.

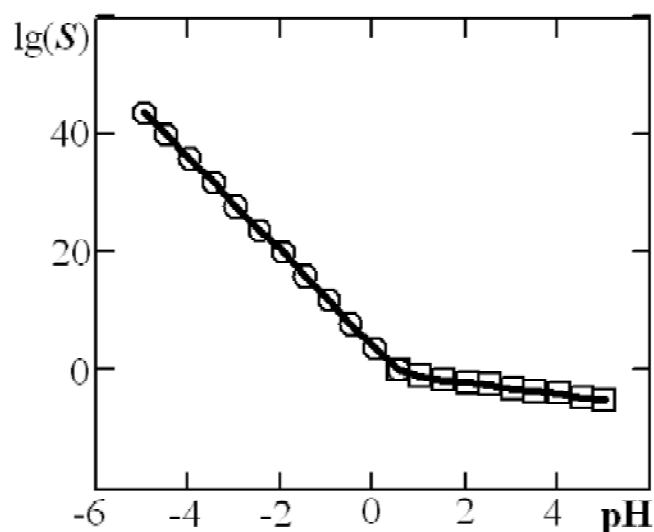


Рис. 3.6. Зависимость логарифма растворимости оксидов марганца $\lg S$ разной стехиометрии от величины pH раствора: Mn_3O_4 (○), MnO (□).

3.2. Влияние стехиометрического состава оксида марганца (MnO , Mn_3O_4 , Mn_2O_3 , MnO_2) на кинетические процессы взаимодействия с растворами серной кислоты разных концентраций

Существующие на сегодняшний день технологические схемы переработки обескисленных оксидно-марганцевых руд имеют недостатки в подборе оптимальных схем переработки процессов и нуждаются в детальном изучении процессов растворения оксидов марганца в кислых средах.

Полученные результаты систематических исследований в этом направлении позволили бы количественно описать процессы растворения оксидов марганца, в сернокислых растворах, содержащих в качестве восстановителей органические кислоты, как следствие, усовершенствовать процесс переработки оксидно-марганцевого сырья, разработать и предложить новые технологии выделения марганца.

Представляет интерес систематизировать кинетические данные растворения оксидов марганца одной модификации при разных параметрах электролита.

3.2.1. Влияние стехиометрического состава оксида марганца на кинетику их растворения в растворах серной кислоты разных концентраций

Методика экспериментального изучения кинетики растворения оксидов марганца детально описано в главе 2, в которой приводятся описание реактора, методика отбора проб и их анализа.

Полученные экспериментальные данные, представлены в виде кинетических кривых в координатах доля растворенного оксида α — время t (рис. 3.7) для дальнейшего их описания уравнениями гетерогенной кинетики.

Из анализа полученных данных рис. 3.7 следует, что с увеличением концентрации серной кислоты (с концентрацией серной кислоты больше

5 моль·л⁻¹) удельная скорость растворения увеличивается, а от стехиометрического состава x — уменьшается. Более детальная информация будет дана в разделе 3.2.3, где были обнаружены следующие особенности процессов взаимодействия оксидов марганца с растворами серной кислотой высоких концентраций (> 5 моль·л⁻¹):

1) Нами установлен ряд $MnO — Mn_3O_4 — Mn_2O_3 — MnO_2$ в котором происходит изменение интенсивности изменения процессов взаимодействия оксидов марганца с растворами серной кислоты разной концентрации

2) Если для MnO с ростом концентрации кислоты процесс растворения увеличивается, то для Mn_3O_4 и Mn_2O_3 наблюдается неполное растворение в растворах серной кислоты низких концентраций и полное растворение в концентрированных растворах серной кислоты.

Для количественного описания кинетических кривых и расчета параметров процессов растворения необходимо использовать уравнения гетерогенной кинетики, которые позволяют рассчитать удельную скорость растворения, порядки реакции растворения по ионам.

3.2.2. Разработка методов анализа кинетических данных по растворению оксидов марганца в растворах серной кислоты с позиции формальной гетерогенной кинетики

Нами предложена методика поэтапного анализа кинетических кривых с целью расчета удельной скорости растворения W оксидов марганца и выявления математического выражения зависимости удельной скорости растворения в растворах серной кислоты от разных параметров раствора электролита (температуры, концентрации кислоты, величины pH раствора).

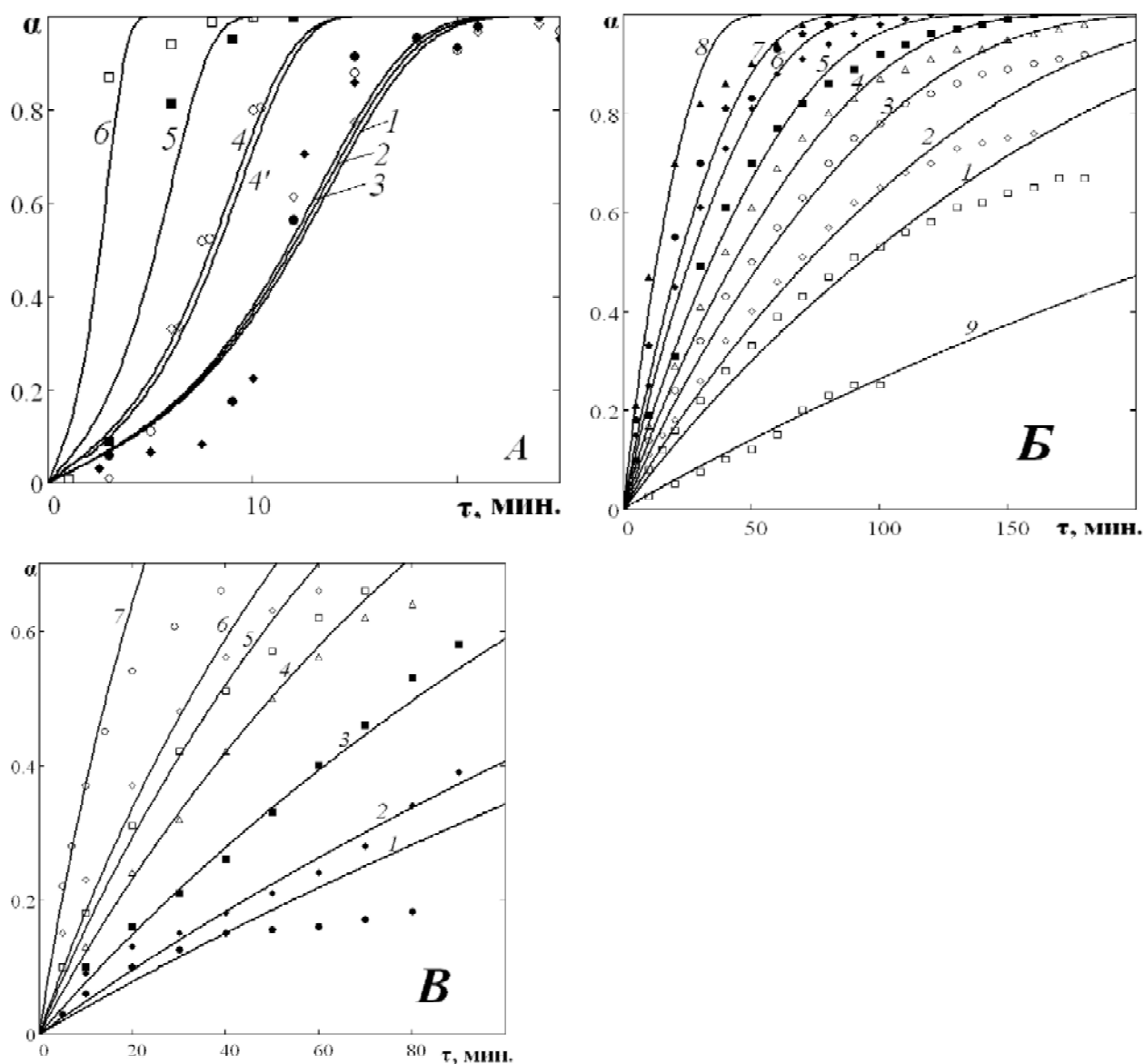


Рис. 3.7. Зависимость доли растворенного оксида марганца α от времени τ в растворах серной кислоты: **A** — MnO : 9.5 (1), 12.6 (2), 15.2 (3), 18.3 (4 — формальдоксимным и 4' — трилонометрическим методом), 25.9 (5), 33.4 (6); **B** — Mn_2O_3 5.2 (1); 7.4 (2); 9.5 (3), 12.2 (4), 15.0 (5), 18.2 (6), 20.2 (7), 23.9 (8) и MnO_2 : 10.0 (9); **B** — Mn_3O_4 : 5.0 (1), 5.5 (2), 6.0 (3), 7.0 (4), 7.5 (5), 8.0 (6), 8.5 (7) моль·л⁻¹ при $T = 353$ К. Точки — экспериментальные данные, линия — графическое решение уравнения $-\ln(1-\alpha) = Ash(W\tau)$.

3.2.2.1. Анализ кинетических кривых с помощью метода аффинного преобразования

Экспериментальные данные, представленные на рис. 3.7, перестраивались в координатах α — $\tau/\tau_{0.5}$ (рис. 3.8), где $\tau_{0.5}$ — время растворения 50% навески образца исследуемого оксида марганца.

Обработка кинетических данных по растворению оксидов марганца в растворах серной кислоты, представленная в координатах α — $\tau/\tau_{0.5}$ показала, что все точки ложатся на одну линию, следовательно, механизм растворения оксидов марганца не зависит от концентрации концентрированных растворов серной кислоты, температуры, величины pH раствора и стехиометрического состава оксида марганца. Следовательно, последовательность стадий во времени остается одной и той же.

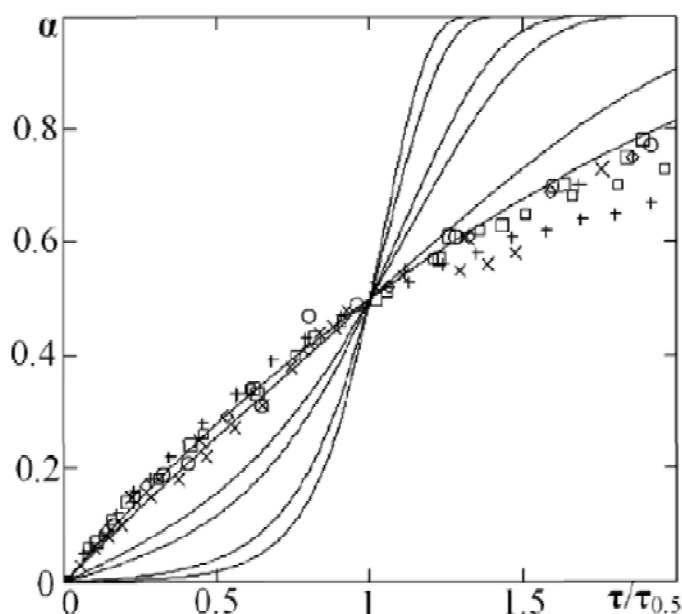


Рис. 3.8. Зависимость доли α растворенного оксида марганца (III) от приведенного времени $\tau/\tau_{0.5}$ в растворах серной кислоты разных концентраций: 7.4 (\times), 12.2 (\square), 18.2 (\diamond), 23.9 ($+$) моль·л⁻¹. Точки — экспериментальные данные, линии — графическое изображение уравнения $-\ln(1-\alpha) = A \operatorname{sh}(W\tau)$ при разных значениях константы A (1.0, 0.5, 0.1, 0.05, 0.01, 0.005).

3.2.2.2. Выбор уравнений гетерогенной кинетики

В литературных источниках широко используется более 20 уравнений гетерогенной кинетики [202, 258]. Представляет интерес выбрать наиболее оптимальные зависимости, описывающие экспериментальные кинетические данные для расчета удельной скорости растворения и определения коэффициента корреляции между удельной скоростью растворения и долей растворенного вещества.

Нам удалось подобрать такие уравнения, которые описывают экспериментальные кинетические кривые (рис. 3.7), представленные в координатах α — τ [68, 202, 261, 265]:

а) модель участия всей поверхности в процессе растворения:

$$1 - (1 - \alpha)^{\frac{1}{d}} = \frac{W\tau}{r_0}, \quad (3.31)$$

$$\frac{d\alpha}{d\tau} = dW(1 - \alpha)^{\frac{d-1}{d}}, \quad (3.32)$$

где d — фрактальная размерность объема растворяющихся частиц; r_0 — исходный радиус частицы, мкм.

б) уравнение зависимости доли растворенного оксида от времени при разном количестве активных центров по дислокациям и дефектам:

$$-\ln(1 - \alpha) = A \operatorname{sh}(W\tau), \quad (3.33)$$

$$d\alpha / d\tau = W(1 - \alpha) \cdot (A^2 + \ln^2(1 - \alpha))^{0.5}, \quad (3.34)$$

где $W = t_{0.5}/\tau_{0.5}$, $A = 0.2$, $t_{0.5} = 1.965$ (величина постоянная для данного процесса), A — константа, пропорциональная среднему числу активных центров или числу дефектов кристаллической решетки на поверхности одной частицы оксида; величина $t_{0.5}$ постоянная для данного процесса, определяется путем решения уравнения (3.34):

$$S = (1 - \alpha) \cdot (A^2 + \ln^2(1 - \alpha))^{0.5}. \quad (3.35)$$

в) уравнение обратимой реакции первого порядка (при установлении равновесия оксид/электролит):

$$\alpha = \alpha_{\infty}(1 - \exp(-W\tau)), \quad (3.36)$$

где α_{∞} — равновесная доля ионов Mn^{2+} в растворе.

Проверку адекватности используемых нами уравнений (3.31)—(3.36) доказывали вычислением критерия Фишера (приложение) в программе MathCad для проверки адекватности предполагаемой кинетической модели экспериментальных данных по дисперсиям воспроизводимости и остатков.

С использованием уравнений (3.31)—(3.36) нами были рассчитаны удельные скорости растворения оксидов марганца в растворах серной кислоты при разных экспериментальных условиях проведения исследований.

Для анализа кинетических кривых растворения в концентрированных растворах серной кислоты были использованы уравнения (3.33)—(3.36).

3.2.3. Факторы, влияющие на удельную скорость растворения оксидов марганца в растворах серной кислоты высоких концентраций

Для анализа кинетических кривых растворения в концентрированных растворах серной кислоты были использованы уравнения (3.33) и (3.34).

Основные эмпирические зависимости влияния концентраций серной кислоты для разных оксидов марганца при температуре 353 К представлены в таблице 3.4.

Экспериментальные данные, приведенные в таблице 3.4 позволяют рассчитывать порядки скорости реакции растворения по разным ионам.

Таблица 3.4

Зависимости значений удельной скорости растворения W оксидов марганца (MnO , Mn_2O_3) от концентрации серной кислоты при 353 К, рассчитанные по уравнению (3.34)

MnO							
$C(H_2SO_4)$, моль·л ⁻¹	7.3	9.5	12.6	15.2	18.2	23.4	25.8
$W \pm 0.005$, мин ⁻¹	0.068	0.218	0.222	0.526	1.351	0.266	0.362
Mn ₂ O ₃							
$C(H_2SO_4)$, моль·л ⁻¹	9.5	12.2	15.0	18.2	20.2	23.9	34.0
$W \pm 0.005$, мин ⁻¹	0.068	0.088	0.106	0.145	0.186	0.265	0.418

Порядок реакции растворения по ионам водорода и серной кислоте.

Удельная скорость растворения оксидов марганца (MnO , Mn_3O_4 , Mn_2O_3 , MnO_2) растет с увеличением концентрации серной кислоты. Порядок реакции растворения по серной кислоте составил +1.4, который определялся путем представления экспериментальных данных в координатах зависимости $\lg W - \lg [H_2SO_4]$. Зависимость удельной скорости растворения оксидов марганца от концентрации серной кислоты можно представить в виде уравнения: $W = W^0 [H_2SO_4]^{+1.4}$. Зависимость удельной скорости растворения оксидов марганца от концентрации ионов водорода можно представить в виде уравнения: $W = W^0 [H^+]^{+0.5}$.

Порядок реакции растворения по ионам марганца. При исследовании удельной скорости растворения оксида марганца (III) в растворах серной кислоты подтверждено, что ионы Mn^{2+} ускоряют процесс растворения. Для нахождения удельной скорости растворения оксида марганца (III) в серной кислоте экспериментальные данные обрабатывали по уравнению (3.32). Рассчитанный порядок реакции по ионам Mn^{2+} составил +0.5.

Влияние температуры. С повышением температуры удельная скорость растворения оксидов марганца резко увеличивается. Значение

энергия активации растворения оксидов марганца в серной кислоте (в изучаемом диапазоне концентраций) рассчитывали по уравнению Аррениуса (3.37) и приведены в таблица 3.5.

$$\lg W^0 = \lg A - \frac{E_a}{RT}, \quad (3.37)$$

где A — предэкспоненциальный множитель, который не зависит от температуры, а определяется только видом реакции (параметр, характеризующий частоту столкновений реагирующих молекул), мин^{-1} ; E_a — энергия активации (не зависит от температуры), $\text{кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$; W^0 — константа скорости реакции, мин^{-1} .

Таблица 3.5

Значения средней энергии активации при растворении оксидов марганца в серной кислоте

Оксид марганца	$E_{a\pm 2}$, $\text{кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$
MnO	68
Mn ₃ O ₄	80
Mn ₂ O ₃	86
MnO ₂	90

Рассчитанные значения энергии активации для оксидов марганца связаны с разрывом связи Mn—O.

Высокая энергия активации растворения связана с протеканием гетерогенных процессов, лимитирующая стадия которых лежит в кинетической области, природа которой остается без изменения при повышении температуры раствора электролита [265, 372].

3.2.4. Влияние стехиометрического и нестехиометрического состава оксида марганца на кинетические параметры взаимодействия оксидов марганца с растворами серной кислоты

Стехиометрический и нестехиометрический состав оксида марганца оказывает влияние на удельную скорость растворения. С уменьшением содержания кислорода в оксиде марганца удельная скорость взаимодействия с растворами серной кислоты увеличивается (таблица 3.4 и рис. 3.7).

Проведены расчеты для выявления зависимости влияния стехиометрического и нестехиометрического состава оксида марганца на удельную скорость взаимодействия с раствором серной кислоты концентрацией $10.0 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$ при 353 К . Результаты экспериментального изучения представлены на рис. 3.9.

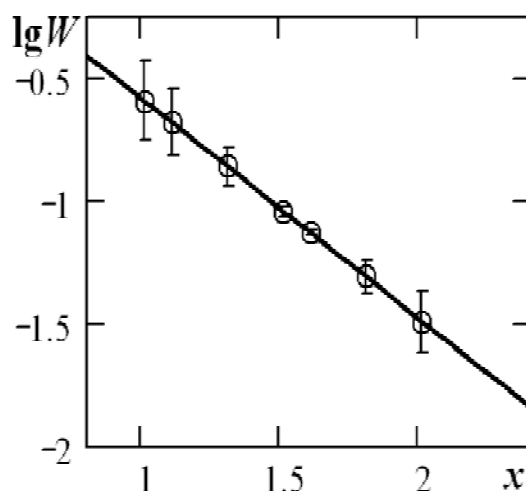


Рис. 3.9. Зависимость значений величины логарифма удельной скорости растворения $\lg W$ от стехиометрического и нестехиометрического состава оксида марганца x при взаимодействии оксидов марганца с раствором серной кислоты концентрацией $10.0 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$ и температуре 353 К .

Обработка данных рис. 3.9 позволило предложить эмпирическое уравнение зависимости удельной скорости растворения оксидов марганца в

растворах серной кислоты в зависимости от стехиометрического и нестехиометрического состава оксида марганца x , имеющая следующий вид:

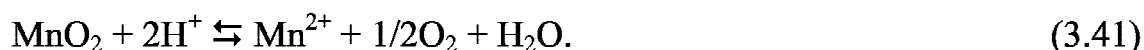
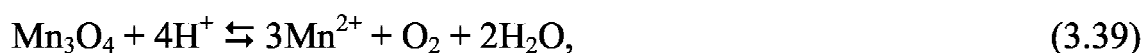
$$\lg W = 0.298 - 0.894 \cdot x, \quad (3.40)$$

где x — отношение содержания атомов кислород/марганец в оксиде.

Из анализа уравнения (3.38) следует, что с повышением содержания кислорода (то есть стехиометрическим и нестехиометрическим составом) в образцах оксидов марганца удельная скорость растворения уменьшается, что подтверждает правильность предложенного уравнения (3.1).

3.2.5. Анализ продуктов растворения оксидов марганца в концентрированной серной кислоте

Анализ экспериментальных данных по кинетике и продуктам процесса растворения оксидов марганца в концентрированных растворах серной кислоты показывают, что суммарный процесс можно представить в виде уравнений реакций:



Правильность предложенных уравнений (3.39)—(3.41) доказывается экспериментально найденной при обработке кинетических данных зависимостью количества молей выделившегося кислорода и количеством ионов Mn^{2+} перешедших в раствор. Объем выделившегося кислорода определяли с помощью волюмометрического метода по методике, описанной в работе [310].

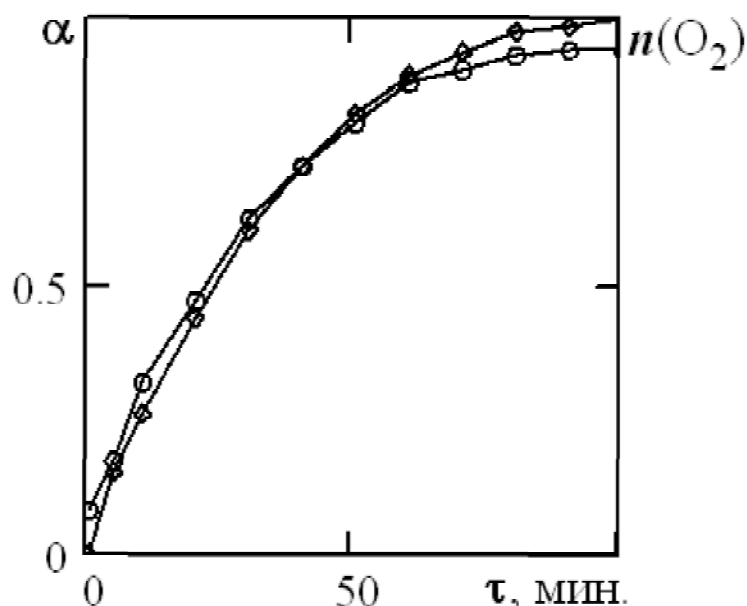


Рис. 3.10. Зависимость доли растворенного Mn_2O_3 (\circ — α) и выделившегося кислорода (\square — $n(\text{O}_2)$) от времени τ при 353 К в растворе серной кислоты концентрацией $36.56 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$.

На рис. 3.10 представлены экспериментальные данные по сопоставлению количество моль выделившегося кислорода $n(\text{O}_2)$ и доли растворенного оксида марганца (III) α при взаимодействии его с раствором серной кислоты концентрацией $36.56 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$.

Из рис. 3.9 следует, что при растворении оксида марганца (III) в концентрированном растворе серной кислоты происходит процесс выделения кислорода. Полученные кривые по экспериментальным данным симбатны, то есть соответствуют друг другу.

Для корреляции полученных экспериментальных данных зависимости α — $n(\text{O}_2)$ на рис. 3.10 данные перестраивались в координатах количество моль выделившегося кислорода — количество моль ионов Mn^{2+} (рис. 3.10).

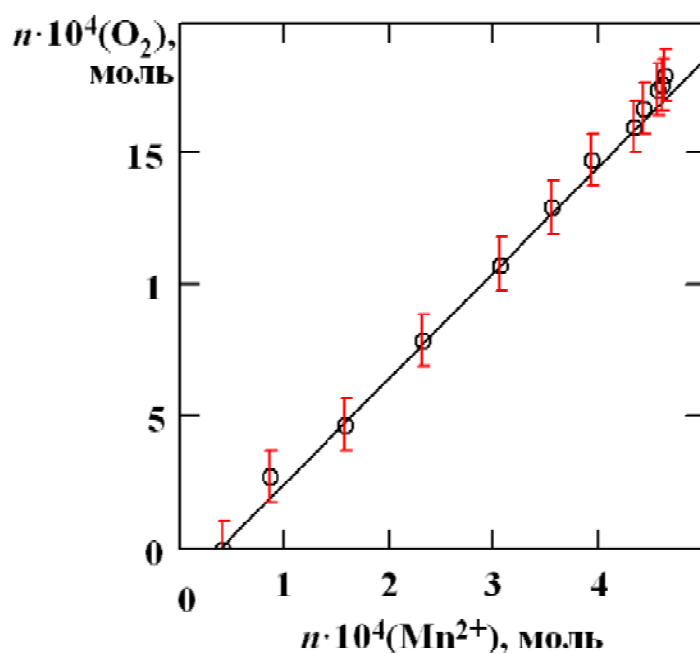


Рис. 3.11. Зависимость количества молей выделившегося кислорода от количества молей ионов Mn^{2+} перешедших в раствор при растворении оксида марганца (III) в серной кислоте с концентрацией $C(\text{H}_2\text{SO}_4) = 36.56 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ и температуре 353 К.

Установленная линейная зависимость, представленная на рис. 3.11, соответствует уравнению реакции вида (3.40). Между количеством выделившегося кислорода и количеством перешедших в раствор ионов Mn^{2+} имеется соотношение 1 : 4 из линейной зависимости рис. 3.11.

Корреляция полученных данных близка к единице, что соответствует хорошей сходимости полученных экспериментальных результатов.

Спектрофотометрическое изучение продуктов взаимодействия Mn_2O_3 с растворами серной кислоты разных концентраций ($0.05\text{—}17.35 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$). В работе были изучены спектры поглощения фильтратов, полученные при взаимодействии с растворами серной кислоты разных концентраций оксида марганца (III). Установлено, что при концентрации серной кислоты $1.25 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ в растворе присутствуют ионы марганца (II) и имеется максимум поглощения 244 нм (рис. 3.12). В растворе с концентрацией от $1.50 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ до $7.50 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ присутствуют ионы марганца (III) — максимум поглощения 506 нм. При концентрации серной

кислоты больше $7.50 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$ в растворе появляются ионы, придающие раствору фиолетовую окраску, характерную для ионов марганца (IV) с максимумом поглощения 543 нм — характерный для перманганат-ионов.

Изучение спектров фильтратов процесса взаимодействия Mn_2O_3 с растворами серной кислоты разных концентраций ($0.05\text{—}17.35 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$) показало, что процесс лимитируется переходом ионов MnO^+ в раствор, то есть процессом растворения.

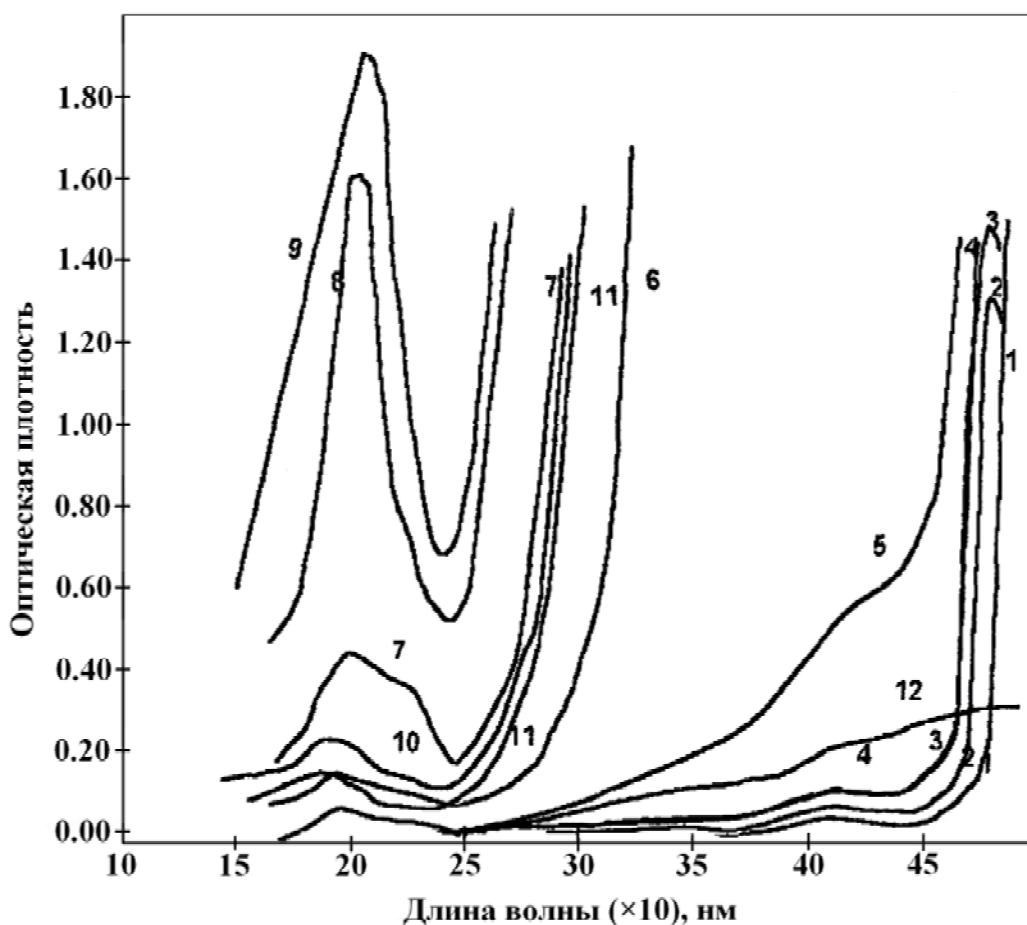


Рис. 3.12. Спектр поглощения фильтратов растворов, полученных при взаимодействии Mn_2O_3 с растворами серной кислоты разных концентраций: 1 — 0.05 , 2 — 0.22 , 3 — 0.30 , 4 — 0.65 , 5 — 0.45 , 6 — 2.90 , 7 — 4.50 , 8 — 6.10 , 9 — 7.65 , 10 — 9.31 , 11 — 11.65 , 12 — $17.35 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$.

3.3. Результаты экспериментального исследования и особенности кинетики взаимодействия Mn_2O_3 и Mn_3O_4 с разбавленными растворами серной кислоты

Детально исследованы кинетические закономерности растворения оксидов марганца в разбавленных растворах серной кислоты. Имеется большое количество литературных данных по исследованию этих процессов, однако природа лимитирующей стадии не до конца изучена на сегодняшний день [170, 172, 173, 175, 176].

Методика проведения экспериментальных исследований подробно описана в главе 2.

Результаты кинетического взаимодействия оксидов марганца (Mn_2O_3 , Mn_3O_4) с растворами серной кислоты низких концентраций (до $5 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$) представлены на рис. 3.13 в координатах α — τ .

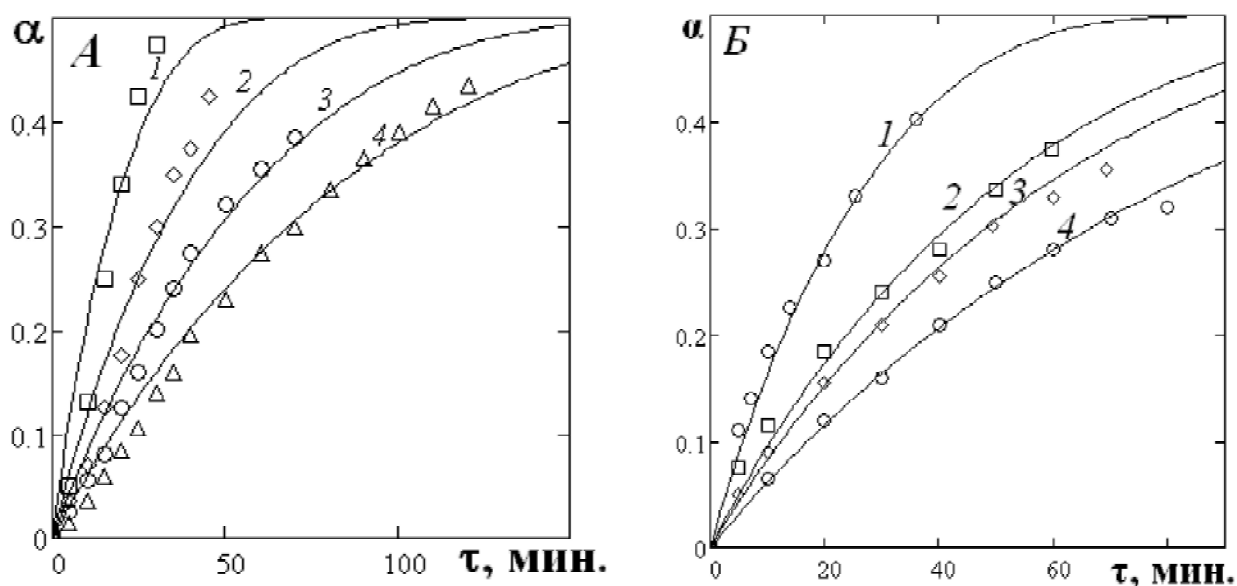


Рис. 3.13. Временные зависимости доли α растворенного оксида Mn_2O_3 (А) и Mn_3O_4 (Б) в растворах серной кислоты низких концентраций: Mn_2O_3 — 0.10 (1), 0.50 (2), 0.90 (3), 2.70 (4) $\text{моль}\cdot\text{л}^{-1}$; Mn_3O_4 — 0.10 (1), 0.50 (2), 1.00 (3), 1.50 (4) $\text{моль}\cdot\text{л}^{-1}$. Точки — экспериментальные данные, линии — графическое решение уравнения $\alpha = \alpha_{\infty}(1 - \exp(-W\tau))$.

Таблица 3.6

Зависимость значений удельной скорости растворения W оксидов марганца (Mn_2O_3 , Mn_3O_4) от концентрации серной кислоты при 353 К, рассчитанные по уравнению (3.36)

Mn_3O_4							
$C(H_2SO_4)$, моль·л ⁻¹	0.10	0.50	1.00	1.50	2.00	3.00	5.00
$W \pm 0.005$, мин ⁻¹	0.026	0.014	0.012	0.008	0.005	0.003	0.002
Mn_2O_3							
$C(H_2SO_4)$, моль·л ⁻¹	0.10	0.50	0.90	2.70	2.50		
$W \pm 0.005$, мин ⁻¹	0.035	0.018	0.012	0.008	0.031		

Из анализа экспериментальных данных рис. 3.13 следует, что в разбавленных растворах серной кислоты процесс взаимодействия оксидов марганца существенно отличается от растворения в концентрированных растворах серной кислоты. Для расчета удельной скорости растворения использовали уравнение (3.36).

Основные эмпирические зависимости влияния растворов серной кислоты низких концентраций при температуре 353 К представлены в таблице 3.6, которая позволяет рассчитать порядки реакции растворения по разным ионам.

Особенности взаимодействия оксидов марганца с растворами серной кислоты низких концентраций, в отличие от растворов серной кислоты высоких концентраций, заключаются в следующем:

1) с увеличением концентрации разбавленных растворов серной кислоты доля растворенного оксида марганца уменьшается;

2) экспериментально установлено, что при низких концентрациях разбавленных растворов серной кислоты (до 5 моль·л⁻¹) оксиды марганца (Mn_2O_3 и Mn_3O_4) растворяются не полностью — диспропорционируют (так как α при бесконечном времени стремится к 0.5 (рис. 3.13);

3) в ходе процесса растворения происходит изменение стехиометрического состава оксида марганца (раздел 3.4);

4) в растворах серной кислоты низких концентраций Mn_3O_4 и Mn_2O_3 полностью не растворяются, вследствие протекания реакции диспропорционирования, если только не присутствуют восстановители (глава 5).

Удельная скорость взаимодействия рассчитана с использованием уравнения гетерогенной кинетики (3.31) для Mn_3O_4 и Mn_2O_3 .

Рассчитав удельную скорость растворения оксидов марганца, можно построить зависимость величины логарифма удельной скорости растворения оксидов марганца от логарифма концентрации серной кислоты (рис. 3.14) для определения порядка реакции растворения по серной кислоте.

В таблице 3.6 представлены кинетические параметры растворения Mn_3O_4 и Mn_2O_3 в растворах серной кислоты низких концентраций при 353 К, где видно, что с увеличением концентрации ионов водорода удельная скорость растворения уменьшается из-за неполного растворения.

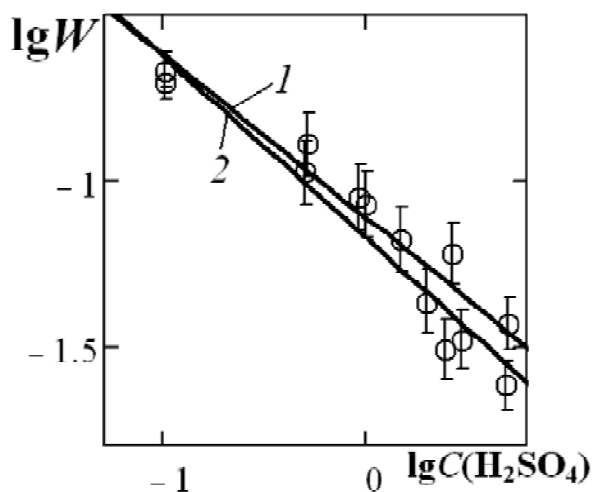


Рис. 3.14. Зависимость значения величины логарифма удельной скорости растворения оксидов марганца lgW от значения величины логарифма концентрации серной кислоты $lgC(H_2SO_4)$ при диспропорционировании оксидов марганца: 1 — Mn_2O_3 , 2 — Mn_3O_4 .

Порядок реакции растворения по ионам водорода и марганца (соответственно) для Mn_3O_4 и Mn_2O_3 , вычисленные из зависимостей $\lg W—pH$ и $\lg W—\lg C(Mn^{2+})$ и соответственно равны -0.5 ± 0.1 и $+0.5 \pm 0.1$. Порядок реакции растворения по ионам водорода, рассчитанный с использованием функции Гаммста (H_0) [241] для Mn_3O_4 составил -0.50 ± 0.2 и для Mn_2O_3 составил -0.40 ± 0.2 . Таким образом, ионы Mn^{2+} ускоряют процесс растворения оксидов марганца в растворах серной кислоты.

Порядок реакции по серной кислоте. Результаты расчета зависимостей величины логарифма удельной скорости растворения оксидов марганца $\lg W$ от величины логарифма концентрации серной кислоты $\lg C(H_2SO_4)$ представлены на рис. 3.14. Порядок реакции по серной кислоте составляет -1.2 ± 0.1 , который слабо зависит от стехиометрического состава оксида марганца.

Средняя энергия активации в исследуемом диапазоне концентраций ($C(H_2SO_4) < 5$ моль·л⁻¹) для оксидов марганца Mn_3O_4 и Mn_2O_3 , рассчитанная по уравнению (3.37), составляет 70 ± 2 кДж·моль⁻¹.

Эмпирическое уравнение зависимости удельной скорости от разных экспериментальных параметров раствора.

Полученные закономерности, с использованием уравнения Ленгмюра для расчета поверхностной концентрации ионов водорода и ионов марганца (II), позволяют найти эмпирическое уравнение зависимостей удельной скорости растворения от концентрации ионов водорода и марганца (II) при взаимодействии Mn_3O_4 и Mn_2O_3 с разбавленными растворами серной кислоты эмпирическим уравнением:

$$W = W^0 [H^+]^{-0.5} [Mn^{2+}]^{0.5} = W_1^0 \frac{K_{a1}}{[H^+] + K_{a1}} \frac{[Mn^{2+}]}{[Mn^{2+}] + K_{a2}} \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right), \quad (3.42)$$

где W — удельная скорость растворения, мин⁻¹; W^0 , W_1^0 — константы скорости растворения, мин⁻¹; K_{a1} — константа адсорбционных равновесий по ионам H^+ ; K_{a2} — константа адсорбционных равновесий по ионам Mn^{2+} ;

$[H^+]$ — концентрации ионов водорода в растворе, моль·л⁻¹; $[Mn^{2+}]$ — концентрации ионов марганца в растворе, моль·л⁻¹.

Величины констант кислотно-основных равновесий (K_{a1} , K_{a2}) были экспериментально определены нами в главе 4.

3.4. Изменение поверхностного состава оксида марганца (III) при взаимодействии с разбавленной серной кислотой

Осуществляли с использованием рентгенофазового анализа (РФА) образцов оксида марганца (III), обработанного разбавленным раствором серной кислоты (0.5 моль·л⁻¹), заканчивающегося образованием на поверхности оксида марганца (III) фазы оксида MnO_2 (рис. 3.15) за счет протекания реакции диспропорционирования (3.6).

Проведенный рентгенофазовый анализ (рис. 3.15) обработанного образца оксида марганца (III) показал, что на поверхности оксида марганца (III) образуется оксид марганца (IV) и происходит процесс диспропорционирования оксидов марганца (Mn_3O_4 и Mn_2O_3) в разбавленных растворах серной кислоты. Доказательством является наличие на результатах РФА, представленных на рис. 3.15, Лоуренцевых дифракционных линий-пиков в отдельных диапазонах (19—58°2 θ), одни из которых усиливаются, а другие — ослабевают, что доказывает изменение поверхностного состава оксида марганца (III).

Было установлено, что наряду с образованием и накоплением в растворе ионов $Mn(II)$ происходит изменение поверхностного состава оксида марганца — меняется стехиометрический состав непрерывно от $x = 1.5$ до $x = 2.0$ (на основе термодинамических расчетов (раздел 3.1.2 и полученных данных РФА — рис. 3.15).

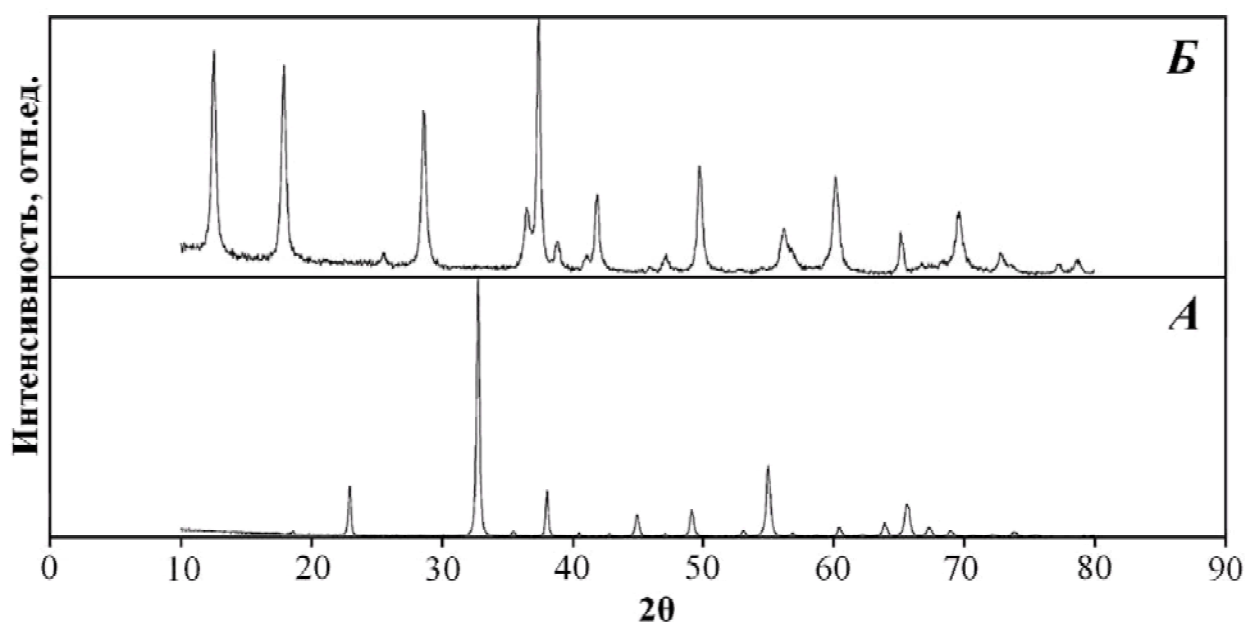


Рис. 3.15. Результаты рентгенофазового анализа образца оксида марганца (III) до обработки (А) и после обработки (Б) разбавленным раствором серной кислоты.

Таблица 3.7

Продукты взаимодействия оксида марганца (III) с растворами серной кислоты разных концентраций

$C(\text{H}_2\text{SO}_4)$, моль·л ⁻¹	Химический состав продуктов твердой фазы
1.00—2.00	MnO_2 , MnOOH
4.00—19.80	$\text{MnO}_{1.88-1.5}$, $\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$
30.00—40.60	$\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, MnSO_4
50.40—60.60	$\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$

При увеличении концентрации серной кислоты процесс диспропорционирования осложняется полным растворением, что приводит к изменению поверхностного и стехиометрического составов оксида марганца от $x = 1.88$ до $x = 1.5$. При высоких концентрациях серной кислоты (> 25 моль·л⁻¹) происходит полное растворение оксида марганца (III) с образованием продуктов состава $\text{MnSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

Продукты взаимодействия оксида марганца (III) с растворами серной кислоты разных концентраций представлены в таблице 3.7.

3.5. Особенности кинетики взаимодействия оксидов марганца с растворами серной кислоты в широком диапазоне концентраций

Особенности поведения оксидов марганца в растворах серной кислоты детально представлены на рис. 3.16, из анализа которого следует, что при низких концентрациях серной кислоты удельная скорость растворения уменьшается, а при высоких концентрациях серной кислоты — увеличивается. Порядок реакции по серной кислоте составляет -1.2 ± 0.1 при растворении в разбавленных растворах серной кислоты, а в концентрированных растворах серной кислоты порядки реакции по серной кислоте для оксидов $Mn_2O_3 + 1.5 \pm 0.2$ и $MnO + 1.4 \pm 0.2$.

Из анализа данных следует, что производить процесс растворения в концентрированной серной кислоте экономически не целесообразно (в связи с коррозией оборудования), поэтому мы предлагаем использовать восстановители — щавелевую и лимонную кислоту (глава 5).

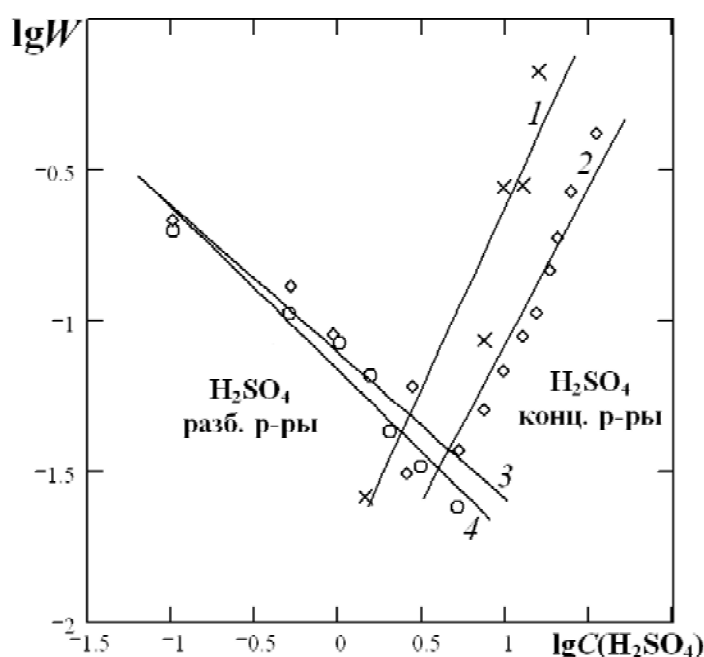


Рис. 3.16. Зависимость значений величины логарифма удельной скорости растворения $\lg W$ от величины логарифма концентрации серной кислоты $\lg C(H_2SO_4)$ при растворении оксидов марганца: MnO (1), Mn_2O_3 (2, 3), Mn_3O_4 (4) в растворах серной кислоты разных концентраций.

Выводы по главе 3

1. На основе экспериментальных результатов было установлено:
 - а) между стехиометрическим и нестехиометрическим составом оксидной фазы и скоростью растворения имеется связь:
$$\lg W = 0.298 - 0.894 \cdot x;$$
 - б) между величиной рН точки нулевого заряда и $\lg W$ имеется линейная связь: $\lg W = 0.4 \cdot \text{pH}_{\text{тнз}} - \text{const};$
 - в) свободная энергия Гиббса образования оксидов марганца деленная на x имеет линейный характер — уравнение (3.1);
 - г) установлено, что свободная энергия образования оксидов марганца из простых веществ описывается уравнением вида:
$$\Delta G_f^\circ(\text{MnO}_x) / x = -496.377 + 132.678 \cdot x \text{ кДж / (г - ат.О)};$$
 - д) влияние стехиометрического состава на потенциал E , на границе оксид/электролит, определяется уравнением реакции вида:
$$E = -1.340 + 0.687 \cdot \frac{x^2 - 0.211 \cdot x}{x - 1} - \frac{0.059 \cdot x}{x - 1} \cdot \text{pH} - \frac{0.029}{x - 1} \cdot \lg[\text{Mn}^{2+}].$$
2. В зависимости от концентрации серной кислоты существует 2 механизма взаимодействия оксидов марганца с растворами серной кислоты: неполное и полное (с выделением кислорода) растворение.
3. Установлена последовательность скорости растворения оксидов марганца в концентрированных растворах серной кислоты: $\text{MnO} > \text{Mn}_3\text{O}_4 > \text{Mn}_2\text{O}_3 > \text{MnO}_2$, которая определяется градиентом концентрации ионов водорода и скачком потенциала на границе оксид/электролит.
4. Смоделирована зависимость влияния растворимости оксидов марганца от величины рН раствора, имеющая линейную зависимость.

ГЛАВА 4.

ПОИСК ПРИРОДЫ ЛИМИТИРУЮЩЕЙ СТАДИИ РАСТВОРЕНИЯ ОКСИДОВ МАРГАНЦА В РАСТВОРАХ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ.

В главе изучаются кислотно-основные и электрохимические свойства оксидов марганца (MnO , Mn_3O_4 , Mn_2O_3 , MnO_2) разного состава с целью поиска природы лимитирующей стадии процесса взаимодействия с растворами серной кислоты разных концентраций.

4.1. Экспериментальные данные кислотно-основных равновесий на границе оксид/электролит и результаты расчета констант кислотно-основного равновесия из данных потенциометрического титрования

4.1.1. Кислотно-основные равновесия на границе оксид/электролит

Экспериментально исследованы кислотно-основные характеристики суспензий оксидов марганца методом потенциометрического титрования (рис. 4.1) по методике [66, 301], описанной в главе 2.

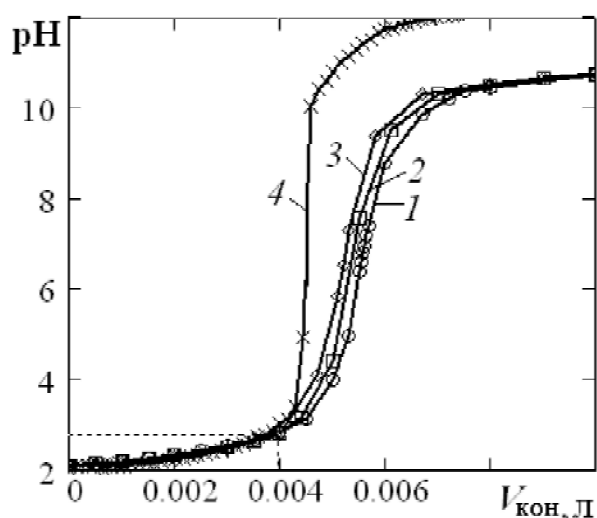


Рис. 4.1. Потенциометрическое титрование суспензии оксида марганца (IV) раствором щелочи концентрацией $C_{\text{кон}} = 0.1 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ в присутствии фонового электролита KCl концентрацией: 0.001 (○), 0.01 (□), 0.1 (◇) $\text{моль} \cdot \text{л}^{-1}$ (× — фоновый электролит).

За счет ионного обмена и адсорбции, протекающих на границе оксид/электролит, возникает двойной электрический слой (ДЭС) [386]. Рассмотрим параметры, влияющие на строение двойного слоя и заряда (потенциала) поверхности на границе оксид/электролит.

Процесс растворения оксидов металлов (в частности оксидов марганца) начинается с адсорбции потенциалопределяющих ионов H^+ или OH^- , а также анионов или катионов из раствора электролита в зависимости от значения величины рН раствора. В результате возникает скачок потенциала φ_0 и заряд q , которые оказывают существенное влияние на кинетику [380] растворения оксидов марганца. При соприкосновении оксидов марганца с растворами электролитов скачок распределяется довольно сложным образом. Из литературных данных [353, 354], представленных на рис. 4.2 известно, что на границе оксид/электролит возникает три области распределения потенциала и заряда: область объемного заряда (в оксидной области), область скачка в слое Гельмгольца, диффузная область.

Общий скачок потенциала относительно раствора (потенциал раствора принимается за ноль) имеет следующее распределение:

$$\varphi = (\varphi_0 - \psi_1) + (\psi_1 - \psi_2) + \psi_2 = q_0 / K_{01} - q_2 / K_{12} + \psi_2, \quad (4.1)$$

где φ , φ_0 , ψ_1 , ψ_2 — значения скачков потенциалов в разных плоскостях ионной части ДЭС; q_0 , q_2 — заряды; K_{01} — интегральная емкость в плотной части ДЭС между поверхностью и внутренней плоскостью Гельмгольца; K_{12} — емкость между внешней (ОНР) и внутренней (ИНР) плоскостями Гельмгольца.

Объемный заряд q_0 , возникающий на поверхности оксида, уравновешивается противоионами, образующими заряд q_1 на плоскости, проходящей через центры, дегидратированных ионов, а также суммарным зарядом q_2 ионов в диффузном слое [265, 381, 383]:

$$q_0 + q_1 + q_2 = 0. \quad (4.2)$$

Оксид Раствор

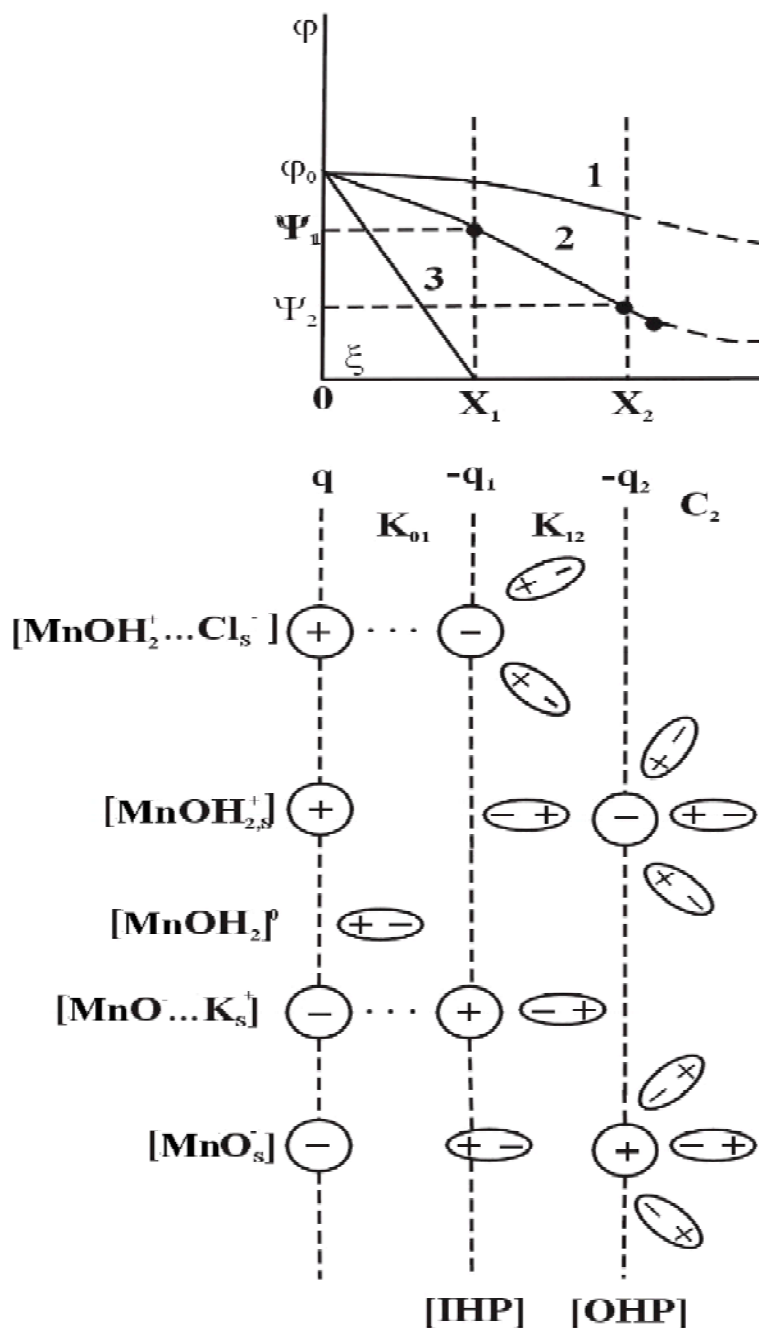


Рис. 4.2. Схематическая модель ионного двойного электрического слоя на границе раздела оксид/электролит: *OHP* — внешняя плоскость Гельмгольца (определяется минимальным расстоянием электрических центров гидратированных ионов до поверхности оксида), *IHP* — внутренняя плоскость Гельмгольца (возникает в плоскости, проходящей через центры дегидратированных ионов) [354]. Концентрация фонового электролита C_{KCl} : 10^{-5} (1), 10^{-3} (2), 1.0 (3) моль·л $^{-1}$.

Расчет q_1 и q_2 производили по формулам (соответственно):

$$q_1 = [-S-O^- \dots Kt_s^+] - [-S-OH_2^+ \dots An_s^-] \quad (4.3)$$

и

$$q_2 = -(q_0 + q_1). \quad (4.4)$$

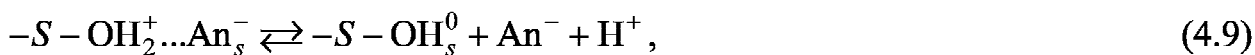
На основе экспериментальных данных титрования суспензий установлено существование 4 кислотно-основных равновесий на границе оксид/раствор электролита, описываемые уравнениями (4.5)–(4.12), содержащие следующие термодинамические константы равновесий K_1^0 — K_4^0 [261, 265, 385]:



$$K_1 = K_1^0 \exp\left[\frac{\varphi_0 F}{RT}\right] = \frac{[-S-OH_s^0] \cdot [H^+]}{[-S-OH_{2,s}^+]}, \quad (4.6)$$



$$K_2 = K_2^0 \exp\left[\frac{\varphi_0 F}{RT}\right] = \frac{[-S-O_s^-][H^+]}{[-S-OH_s^0]}, \quad (4.8)$$



$$K_3 = K_3^0 \exp\left[\frac{q_0 F}{K_{01} RT}\right] = \frac{[-S-OH_s^0][H^+][An^-]}{[-S-OH_2^+ \dots An_s^-]}, \quad (4.10)$$



$$K_4 = K_4^0 \exp\left[\frac{q_0 F}{K_{01} RT}\right] = \frac{[-S-O^- \dots Kt_s^+][H^+]}{[-S-OH_s^0][Kt^+]}, \quad (4.12)$$

$$N_s = [-S-OH_s^0] + [-S-OH_{2,s}^+] + [-S-OH_2^+ \dots An_s^-] + \\ + [-S-O^- \dots Kt_s^+] + [-S-O_s^-] \quad (4.13)$$

где $-S-$ — поверхность изучаемого оксида марганца; $-S-OH_{2,s}^+$, $-S-OH_s^0$, $-S-O_s^-$, $-S-O^- \dots Kt_s^+$, $-S-OH_2^+ \dots An_s^-$ — промежуточные соединения процесса взаимодействия оксидов марганца с сернокислыми растворами; индекс s — частицы, на поверхности оксида, принимающие участие в адсорбционном равновесии; N_s — суммарная концентрация адсорбционных

центров, моль·л⁻¹; $[-S - \text{OH}_s^0]$ — концентрация центров адсорбции незанятой поверхности, моль·см⁻²; $[-S - \text{OH}_{2,s}^+]$, $[-S - \text{OH}_2^+ \dots \text{An}_s^-]$, $[-S - \text{O}^- \dots \text{Kt}_s^-]$, $[-S - \text{O}_s^-]$ — поверхностные концентрации комплексных частиц, моль·л⁻¹; $[\text{Kt}^+]$, $[\text{An}^-]$ — концентрация катионов и анионов; φ_0 — значение потенциала на границе гидратированный оксид/электролит, В; q_0 — значение заряда на границе гидратированный оксид/электролит, Кл·см⁻²; $K_1^0, K_2^0, K_3^0, K_4^0$ — константы кислотно-основных равновесий; K_{01} — интегральная емкость плотной части двойного электрического слоя на границе гидратированный оксид/электролит, Ф·м⁻².

Четырех кислотно-основных равновесия достаточно, чтобы описать кривые титрования оксидно-марганцевых суспензий. Представляет интерес рассчитать значения констант кислотно-основных равновесий для расчета констант адсорбционных равновесий, которые необходимы при выводе эмпирического уравнения удельной скорости растворения.

4.1.2. Этапы расчета констант кислотно-основных равновесий методом потенциометрического титрования

1. Математическое описание кривых титрования фонового электролита (в отсутствие оксида марганца) осуществляли с помощью уравнения:

$$a_{\text{H}^+}^2 - a_{\text{H}^+} \cdot \gamma \cdot C_{\text{KOH}} \cdot \frac{(V_e - V_i)}{(V_0 + V_i)} - K_w = 0 \quad (4.14)$$

где a_{H^+} — активная концентрация ионов водорода в растворе, моль·л⁻¹; V_0 — объем исходного раствора, л; V_e — эквивалентный объем щелочи КОН, соответствующий точке эквивалентности, израсходованный на титрование HCl с известной концентрацией, л; V_i — объем добавленной щелочи с известной концентрацией щелочи, л; γ — коэффициент активности ионов

водорода, значение которого рассчитывалось из фоновых кривых титрования ($\gamma \approx 0.8—0.9$); K_w — ионное произведение воды.

Используя уравнение (4.14), подставляя величины V_i , V_e , V_0 и $[\text{KOH}]\gamma$, получают теоретическую кривую титрования и проверяют правильность экспериментальных кривых титрования. Определения V_e осуществляли двойным дифференцированием кривых $\text{pH}—V_i$ (метод Грана) [355] и построения линейной зависимости $\left(\frac{\partial^2(\text{pH})}{\partial V_i^2}\right)—V_i$.

При потенциометрическом титровании фонового раствора измеряют активную концентрацию ионов водорода a_{H^+} по мере увеличения объема добавляемого раствора щелочи $\text{KOH}—V_i$. Связь между a_{H^+} и V_i находят решая уравнение:

$$a_{\text{H}^+} = 0.5 \left(\gamma C_{\text{KOH}} \frac{V_e - V_i}{V_0 - V_i} \right) + \sqrt{\left(\gamma C_{\text{KOH}} \frac{V_e - V_i}{V_0 - V_i} \right)^2 + 4K_w}. \quad (4.15)$$

Используя уравнение (4.15) можно описать кривые титрования фоновых растворов с большой точностью при имеющихся экспериментальных значениях V_e и γ .

2. Математическое описание кривых титрования суспензии оксида марганца. Расчет концентрации адсорбированных ионов водорода $[\text{H}_s^+]$, осуществляли по уравнению вида:

$$a_{\text{H}^+}^2 - a_{\text{H}^+} \cdot \gamma \cdot C_{\text{KOH}} \cdot \left(\frac{V_e - V_i}{V_0 + V_i} - [\text{H}_s^+] \right) - K_w = 0, \quad (4.16)$$

$$[\text{H}_s^+] = \frac{V_e - V_i}{V_0 - V_i} C_{\text{KOH}} - \frac{1}{\gamma} \left(\frac{a_{\text{H}^+}^2 - K_w}{a_{\text{H}^+}} \right) \quad (4.17)$$

где $[\text{H}_s^+]$ — поверхностная концентрация ионов водорода в растворе электролита, $\text{моль} \cdot \text{л}^{-1}$.

3. Расчет заряда поверхности q осуществляли по уравнению:

$$q = [H_s^+] \cdot \frac{F}{m \cdot S} = [H_s^+] \cdot 1.5 \cdot 10^{-3}, \quad (4.18)$$

где m — масса оксида марганца в суспензии, $г \cdot л^{-1}$ ($100 г \cdot л^{-1}$), S — поверхность оксида марганца, $см^2 \cdot г^{-1}$ ($64 м^2 \cdot г^{-1}$).

4. Константы равновесия рассчитаны с помощью уравнения (4.19), расчет которых основан на сопоставлении экспериментальных данных зависимостей q —рН и теоретических значений заряда.

$$q = -N_s F \frac{\frac{K_1^0 C}{K_3^0} \operatorname{sh} \left(\frac{qF}{K_{01} RT} + \ln \left(\frac{[H_0^+]}{[H^+]} \right) \right) + \operatorname{sh} \left(\frac{\varphi_0 F}{RT} + \ln \left(\frac{[H_0^+]}{[H^+]} \right) \right)}{\frac{K_1^0 C}{K_3^0} \operatorname{ch} \left(\frac{qF}{K_{01} RT} + \ln \left(\frac{[H_0^+]}{[H^+]} \right) \right) + \operatorname{ch} \left(\frac{\varphi_0 F}{RT} + \ln \left(\frac{[H_0^+]}{[H^+]} \right) \right) + \frac{K_1^0}{2[H_0^+]}} \quad (4.19)$$

где $[H_0^+]$ — поверхностная концентрация ионов водорода в объеме раствора при значении величины рН_{тнз}, отвечающей точке нулевого заряда, $моль \cdot л^{-1}$; $[H_0^+] = 10^{-\text{рН}_{\text{тнз}}}$; $[H^+] = 10^{-\text{рН}}$; $\varphi_0 = 0.059(\text{рН}_{\text{тнз}} - \text{рН})$; $C = [Kt^+] = [An^-]$.

Уравнение (4.19) позволяет рассчитать константы кислотно-основных равновесий для оксидов марганца по заряду поверхности. Вывод этой зависимости был сделан из предположения, что оксидные суспензии ведут себя как двухосновные кислоты, но равновесный процесс описывается четырьмя уравнениями (4.5)—(4.12). Учет дополнительных равновесий, как показали предварительные расчеты, усложнит расчеты и делает неоднозначным конечный результат набора значений, так как при решении используются методы оптимизации. Поэтому используют уравнение (4.19), которое оптимальным образом описывает кривые экспериментальной зависимости, при использовании четырех кислотно-основных равновесий на границе оксид/электролит. При шести равновесиях получится несколько

наборов констант для наиболее точного описания экспериментальных данных [383].

Для расчета значений констант необходимо знать величины заряда поверхности q и потенциала φ_0 для каждого значения величины рН раствора при определенном значении концентрации фонового электролита (4.20) и суспензии (4.21). Предложено эмпирическое уравнение, выражающее зависимость потенциала φ_0 от заряда поверхности оксида на границе оксид/электролит:

$$\varphi_0 = 0.059(\text{pH}_{\text{тнз}} - \text{pH}), \quad (4.20)$$

$$\varphi_0 = \beta \frac{RT}{F} \ln \left[\frac{[\text{H}_0^+]}{[\text{H}^+]} \right], \quad (4.21)$$

где β — поправочный коэффициент для титрования суспензии оксида, характеризующий отклонение от уравнения Нернста ($\beta = 0.8—0.9$) для суспензии оксида; $[\text{H}_0^+]$ — поверхностная концентрация ионов водорода в растворе при значении величины рН раствора, отвечающем точке нулевого заряда, моль·л⁻¹; $[\text{H}^+]$ — концентрация ионов водорода в растворе при заданном значении величины рН раствора, моль·л⁻¹.

По величине поверхностного заряда с использованием уравнения (4.22) вычислялись величины констант равновесий с учетом, что [379]:

$$\text{pH}_{\text{тнз}} = \frac{\text{p}K_1 + \text{p}K_2}{2} = \frac{\text{p}K_3 + \text{p}K_4}{2}. \quad (4.22)$$

На рис. 4.3 представлена экспериментальная зависимость значений заряда поверхности оксида марганца (IV) от величины рН раствора при разных концентрациях фонового электролита, из которого видно, что $\text{pH}_{\text{тнз}} 2.45$.

Из рис. 4.3 видно, что при значении величины рН раствора меньше значения величины $\text{pH}_{\text{тнз}}$ поверхность имеет положительный заряд, возникающий за счет адсорбции ионов водорода, а при значении величины

pH раствора больше значения величины $pH_{\text{тнз}}$ — отрицательный заряд за счет десорбции ионов водорода.

Расчет констант кислотно-основных равновесий основан на сопоставлении экспериментальных данных зависимости q —pH и теоретических значений заряда, полученных по уравнению (4.19). Результаты расчета констант кислотно-основных равновесий представлены в таблице 4.1.

Полученные значения констант кислотно-основных равновесий позволяют рассчитать распределение разных частиц на поверхности оксидов марганца. Из всех изученных оксидов марганца (MnO , Mn_3O_4 , Mn_2O_3 , MnO_2) наиболее выраженные кислотные свойства проявляет оксид марганца (IV).

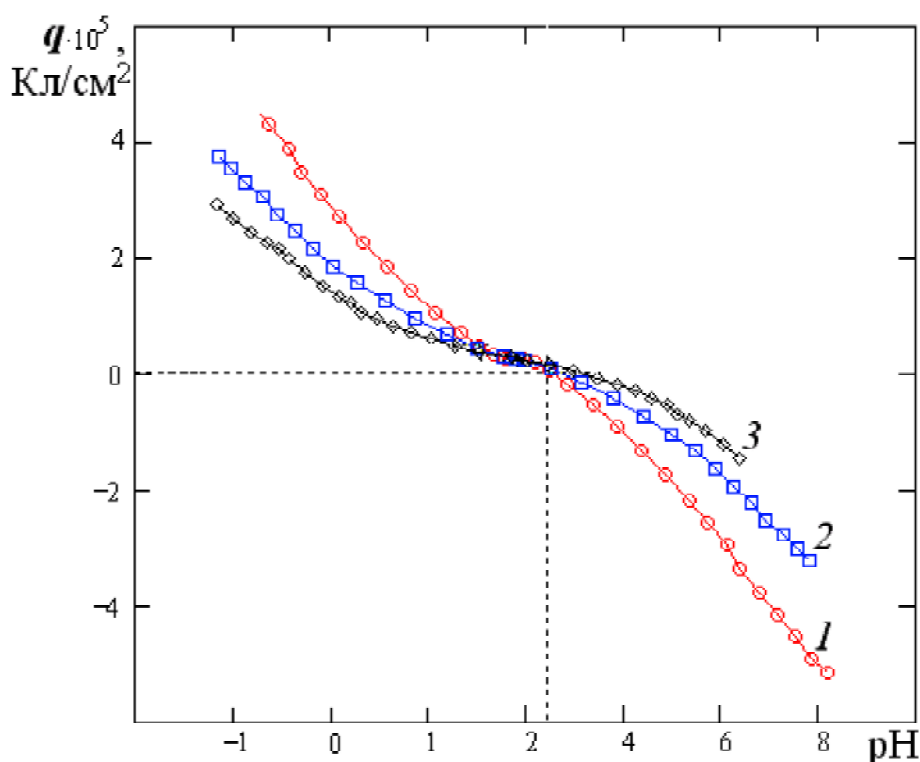


Рис. 4.3. Зависимость значений заряда поверхности q оксида марганца (IV) от величины pH раствора электролита при концентрации фонового электролита KCl: 0.1 (1); 0.01 (2); 0.001 (3) моль·л⁻¹. Точки — экспериментальные данные, линии — решение уравнения (4.19).

Таблица 4.1

**Значения констант кислотно-основных равновесий
для оксидов марганца (MnO, Mn₃O₄, Mn₂O₃, MnO₂)**

Оксид	$pK_1^0 \pm 0.2$	$pK_2^0 \pm 0.2$	$pK_3^0 \pm 0.2$	$pK_4^0 \pm 0.2$	$pH_{\text{тнз}} \pm 0.2$
MnO	9.00	13.00	10.50	11.00	10.50
Mn ₃ O ₄	7.50	12.00	9.00	10.50	9.75
Mn ₂ O ₃	6.40	10.80	7.70	9.50	8.60
MnO ₂	0.60	4.30	1.65	3.25	2.45

Константы кислотно-основных равновесий широко используются для расчета распределения поверхностных соединений оксидов марганца и учитываются при анализе кинетических данных (уравнение (3.32)). Учет констант кислотно-основных равновесий доказывает правильность найденной эмпирической зависимости (3.32).

Значения величин $pH_{\text{тнз}}$ (таблица 4.1) сопоставлялись с полученными значениями удельных скоростей взаимодействия оксидов марганца (MnO, Mn₃O₄, Mn₂O₃, MnO₂) с раствором серной кислоты, полученных в главе 3, концентрацией 5 моль·л⁻¹ представлены на рис. 4.4.

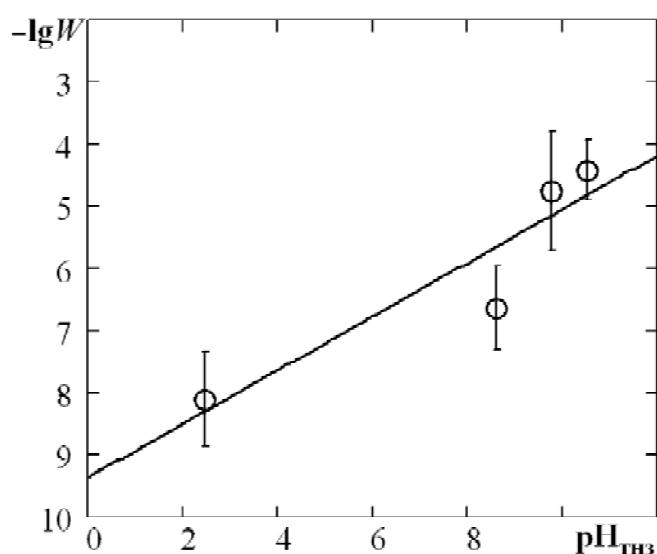


Рис. 4.4. Зависимость логарифма удельной скорости растворения оксида марганца от значения величины $pH_{\text{тнз}}$ оксидов марганца.

Анализ полученного графика, представленного на рис. 4.4, показывает линейную зависимость, которая описывается уравнением вида:

$$\lg W = 0.4 \cdot \text{pH}_{\text{ТНЗ}} - \text{const}. \quad (4.23)$$

4.2. Исследование природы лимитирующей стадии растворения электрохимическими методами

4.2.1. Общий вид электрохимических кривых окисления и восстановления оксида марганца (IV), полученного электрохимическим осаждением из растворов, содержащих ионы Mn^{2+}

Растворение оксида марганца (IV) на поверхности Pt-электрода представляет собой сложный окислительно-восстановительный процесс требующий детального изучения.

Проводили электрохимическое получение оксида марганца (IV) на Pt-электроде из раствора серной кислоты и сульфата марганца (II) в термостатируемом реакторе при анодном окислении ионов Mn^{2+} (рис. 4.5) со скоростью сканирования $10 \text{ мВ} \cdot \text{с}^{-1}$ при 308 К, по методике описанной в главе 2.

4.2.2. Изучение анодного процесса

Нами изучены электрохимические особенности поведения оксида марганца (IV) в растворах серной кислоты с целью изучения влияния электрохимического потенциала на удельную скорость взаимодействия MnO_2 с раствором серной кислоты. Установлено, что при анодной поляризации (рис. 4.5) наблюдается пик окисления ионов Mn^{2+} до оксида марганца (IV), а при катодном восстановлении оксида марганца (IV) наблюдается три пика восстановления.

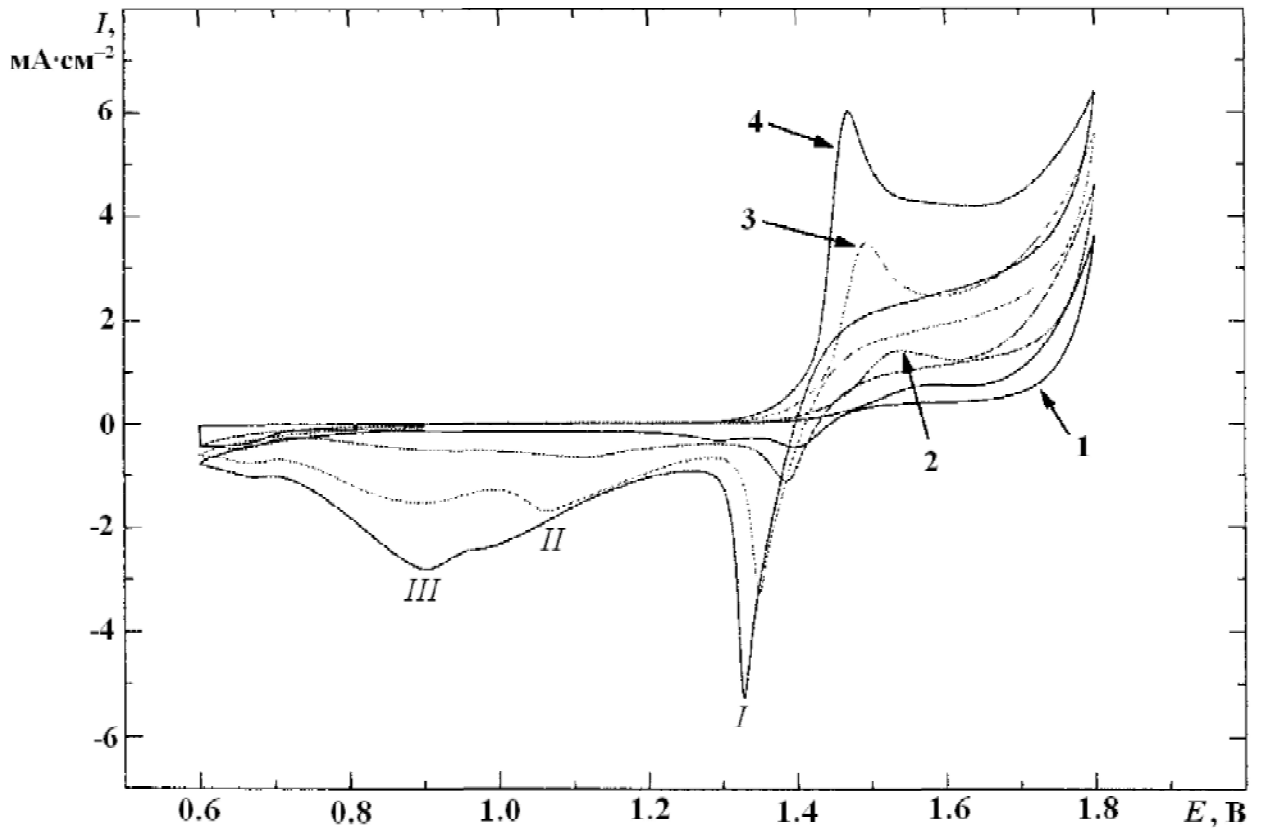
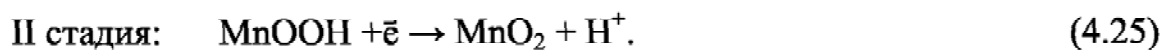
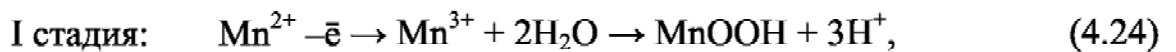


Рис. 4.5. Циклические вольтамперограммы ($10 \text{ мВ} \cdot \text{с}^{-1}$) на платиновом электроде, полученного окислением ионов Mn^{2+} на Pt-электроде, в растворе, содержащем $2 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ раствора H_2SO_4 и MnSO_4 : 0.02 (1), 0.1 (2), 0.2 (3), 0.7 (4) $\text{моль} \cdot \text{л}^{-1}$. I, II, III — пики восстановления.

Из рис. 4.5 видно, что наблюдается анодный пик окисления ионов Mn^{2+} до оксида марганца (IV), который происходит в две стадии (4.24) и (4.25):

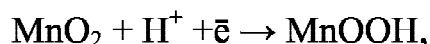


При катодном восстановлении оксида марганца (IV) наблюдается три пика:

I пик — восстановление внешнего изолирующего (плохо проводящего) слоя оксида марганца (IV):



II пик — восстановление основной массы оксида марганца (IV) (проткаст в твердой фазе с изменением цвета пленки):



III пик — восстановительное растворение:



В случае увеличения концентрации ионов Mn^{2+} в растворе наблюдается увеличение остроты I катодного пика. Было установлено, что увеличение концентрации ионов Mn^{2+} вызывает образование изоляционного MnO_2 , который, доминируя, покрывает всю поверхность электрода, что вызывает независимость тока от потенциала на анодном скане в промежутке от 1.5 до 1.8 вольта.

В области небольших катодных перенапряжений наблюдаются следующие электрохимические параметры:

- до максимума: $\frac{\partial E}{\partial \lg I} = 0.12 \text{ В}, \beta_z = 0.5, \frac{\partial \lg I}{\partial \lg \text{H}^+} \approx 1;$

- после максимума: $\frac{\partial E}{\partial \lg I} = 0.12 \text{ В}, \frac{\partial \lg I}{\partial \lg \text{H}^+} \approx 0.$

4.2.3. Исследование влияния потенциала прикатодной поляризации на скорость растворения оксида марганца (IV) в разбавленных растворах серной кислоты

В присутствие восстановителей наблюдается процесс восстановления оксидов марганца. Чтобы выявить лимитирующую стадию восстановления нами изучены особенности катодного восстановления оксида марганца (IV), нанесенного на Pt-электрод по методике, описанной в главе 2.

Общий вид катодных поляризационных кривых. Зависимость величины катодного тока от потенциала поляризации при восстановлении оксида марганца (IV) в растворах серной кислоты при разных значениях величины pH раствора представлены на рис. 4.6.

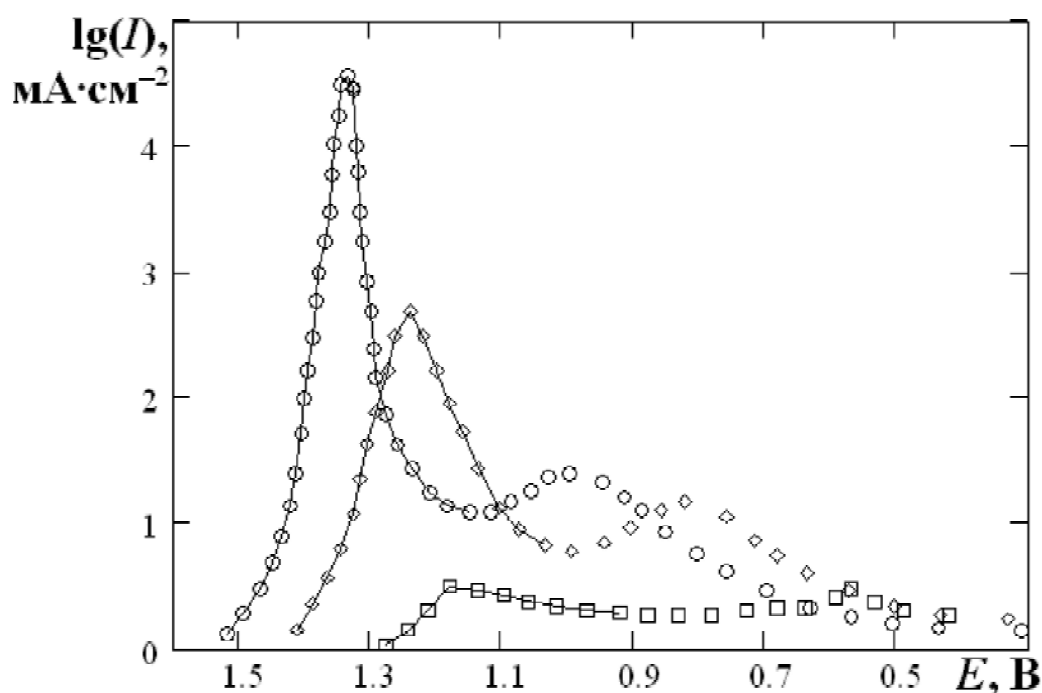
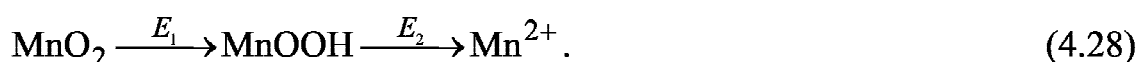


Рис. 4.6. Зависимость логарифма катодного тока растворения $\lg I$ от значения величины потенциала поляризации E_h при восстановлении оксида марганца (IV) в растворах серной кислоты с разными значениями величины pH раствора: 1.01 (1); 2.02 (2); 3.01 (3). Точки — экспериментальные данные, линии — решение уравнения (4.32).

Математическое выражение зависимости катодного тока при постоянном значении потенциала. Как видно из рис. 4.5 и рис. 4.6 на катодных поляризационных кривых имеются два отчетливых пика, которые связаны с двухступенчатым восстановлением MnO_2 по реакции (4.26) и (4.27) — I и III пиков (рис. 4.5), а II пик — смазан с III пиком. В общем виде последовательность стадий восстановления MnO_2 можно представить (4.28):



Зависимость значений величины потенциала пика E_{max} и $\lg I_k$ от величины pH раствора описывается экспериментально выведенным эмпирическим уравнениями вида:

$$E_{\text{max}} = 1.131 - 0.079 \cdot \text{pH}, \quad (4.29)$$

$$\lg I_{\text{max}} = 0.627 - 0.129 \cdot \text{pH}. \quad (4.30)$$

Математическое выражение зависимости стационарного потенциала от величины pH раствора и концентрации ионов Mn^{2+} . Величина стационарного потенциала $E_{\text{ст}}$ на границе MnO_2 /раствор серной кислоты описывается преобразованным уравнением Нернста [352]:

$$E_{\text{ст}} = E^\circ - 0.120 \cdot \text{pH} - 0.03 \cdot \lg[\text{Mn}^{2+}], \quad (4.31)$$

где $E_{\text{ст}}$ — величина стационарного потенциала при разомкнутой цепи, В; E° — величина стандартного электродного потенциала при значении величин pH 0.00 и $\lg[\text{Mn}^{2+}] = 0$.

Зависимость значения величины скорости катодного процесса растворения от значения величины постоянного потенциала E_h в области первого пика катодного растворения оксида марганца (IV) определяется уравнением Вермилия (рис. 4.6):

$$I = \frac{2I_{\text{max}}}{\exp\left(\frac{z\beta_1 F \eta}{RT}\right) + \exp\left(-\frac{z\beta_2 F \eta}{RT}\right)}, \quad (4.32)$$

где

$$I_{\text{max}} = k[\text{H}^+]^n \exp\left[-\frac{(1-\beta_0)z}{RT} E_{\text{max}}\right], \quad (4.33)$$

где E_{\max} — потенциал максимальной скорости восстановления оксида (зависит от величины рН раствора), В; I — сила тока катодного растворения оксида, зависящая от величины рН раствора и потенциала E_h , $A \cdot cm^{-2}$; I_{\max} — сила тока при E_{\max} , характеризующая максимальную скорость растворения и зависящую от значения величины рН раствора, $A \cdot cm^{-2}$; $\beta_0, \beta_1, \beta_2$ — коэффициент переноса; η — перенапряжение ($\eta = E_{\max} - E_h$), В; z — количество электронов, принимающих участие в восстановлении оксида марганца; n — порядок реакции по ионам водорода (H_{aq}^+).

Из экспериментальных данных рис. 4.6 с использованием уравнения 4.32 были установлены следующие электрохимические зависимости:

1) Первый пик:

$$\frac{\partial E}{\partial \lg I} = 0.12 \text{ В}, z\beta = 0.5, \frac{\partial I}{\partial \lg[H^+]} \approx 1;$$

2) Второй пик:

$$\frac{\partial E}{\partial \lg I} = 0.12 \text{ В}, \frac{\partial I}{\partial \lg[H^+]} \approx 1.$$

Значение стационарного потенциала $E_{ст}$ соответствует уравнению зависимости окислительно-восстановительного потенциала на границе оксид/электролит соответствует величинам введенными нами в главе 3.

Из рис. 4.6 следует, что между экспериментальными данными и теоретическим уравнением (4.32) имеется следующее соответствие. Сдвиг потенциала, согласно уравнению (4.32), в катодную область от величины стационарного потенциала $E_{ст}$ приводит к увеличению удельной скорости растворения оксида марганца. Порядок реакции по ионам водорода при постоянном значении потенциала составляет $n = 0.8—1.0$ при $\beta_+ = 0.25$.

Зависимость удельной скорости растворения от значения величины стационарного потенциала. Предложенное уравнение (4.32) позволяет объяснить кинетические закономерности растворения оксидов марганца в растворах серной кислоты низких концентраций и подтвердить

найденную закономерность. Удельная скорость растворения оксида марганца (IV) при стационарном потенциале увеличивается с повышением значения величины рН раствора, возрастанием концентрации ионов марганца. Порядки реакции по ионам водорода и ионам марганца (II) составляют: $n(\text{H}^+) = -0.5 \pm 0.1$, $n(\text{Mn}^{2+}) = +0.5 \pm 0.1$.

Решающую роль в изменении удельной скорости растворения оксидов марганца в растворах серной кислоты с концентрацией раствора до $0.2 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ играет потенциал на границе оксид/электролит, что следует из предложенного эмпирического уравнения (4.34).

$$\frac{\partial \alpha}{\partial \tau} = W^0 \cdot [\text{H}^+]^n \cdot \exp \left[-\frac{(1-\beta_+) \cdot z_+ \cdot F}{R \cdot T} E \right] \quad (4.34)$$

Подставив значения электродного потенциала рассчитанного с помощью уравнения (3.25) в уравнение (4.34) найдем зависимость удельной скорости растворения от поверхностного состава (x):

$$\left(\frac{d\alpha}{d\tau} \right)_{\text{уд}} = W^0 \cdot [\text{H}^+]^{n - \frac{x \cdot (1-\beta) \cdot z}{x-1}} \cdot [\text{Mn}^{2+}]^{\frac{(1-\beta) \cdot z}{2(x-1)}} \quad (4.35)$$

При $\beta_+ = 0.5$; $z_+ = 1$; $n = 1$ и $x = 1.5$ значение $n(\text{H}^+) = -0.5 \pm 0.1$, а $n(\text{Mn}^{2+}) = +0.5 \pm 0.1$. Из уравнения (4.35) следует, что удельная скорость растворения в каждом активном центре определяется скоростью перехода протона [67] и зависит от поверхностного состава оксидной фазы.

Из уравнения (4.34) следует, что удельная скорость неполного растворения оксида марганца в разбавленных растворах серной кислоты зависит от следующих параметров: концентрации ионов водорода, значения величины стационарного потенциала E_i и стехиометрического состава оксида марганца, причем влияние последнего более существенно. Эмпирически было получено, что в разбавленной серной кислоте при стационарном потенциале наблюдается отрицательный порядок скорости растворения по ионам водорода, который объясняется тем, что увеличение концентрации ионов водорода вызывает сдвиг значения величины потенциала в

положительную сторону (анодную), что, согласно уравнению (4.35), приводит к уменьшению тока перехода иона водорода в оксидную фазу.

При постоянном значении потенциала, который может быть навязан оксидной фазе порядок скорости растворения по ионам водорода должен быть равен +1.0, что соответствует уравнению (4.34).

4.3. Моделирование механизм процесса растворения оксидов марганца в растворах серной кислоты разных концентраций

Из анализа экспериментальных данных, проведенных нами, следует, что эмпирическое уравнение зависимости удельной скорости растворения оксида марганца от концентрации серной кислоты, эффективной энергии активации и электрохимических параметров описывается эмпирическим уравнением:

$$W = W^0 \left(\frac{[H^+]}{[H^+] + K_{a1}} \right) \left(\frac{[SO_4^{2-}]}{[SO_4^{2-}] + K_{a2}} \right) \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \exp\left(-\frac{(1-\beta)zF}{RT}E\right). \quad (4.36)$$

где E_a — эффективная энергия активации, кДж·моль⁻¹; R — универсальная газовая постоянная; K_{a1} — величина, обратная константе равновесия при адсорбции ионов H^+ ; K_{a2} — величина, обратная константе равновесия при адсорбции сульфат-ионов; F — число Фарадея; z — количество электронов, принимающих участие в восстановлении оксида марганца; T — температура, К; W — удельная скорость растворения, мин⁻¹; W^0 — постоянная скорости растворения, мин⁻¹; $[H^+]$ — концентрация ионов водорода, моль·л⁻¹; $[SO_4^{2-}]$ — концентрация сульфат-ионов, моль·л⁻¹; β — коэффициент переноса.

а) Моделирование механизма растворения Mn_2O_3 в разбавленных растворах серной кислоты.

Уравнение (4.36) позволяет установить следующие стадии механизма процесса диспропорционирования оксида марганца в растворах серной кислоты низких концентраций:

1. Поверхностная гидратация оксида (данные ИК-спектроскопии — глава 2):



2. Протонирование поверхности оксигидроксида марганца (потенциометрические методы — глава 4):



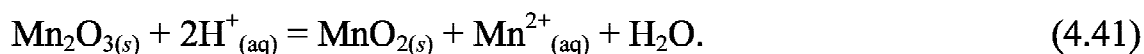
3. Переход ионов марганца в раствор:



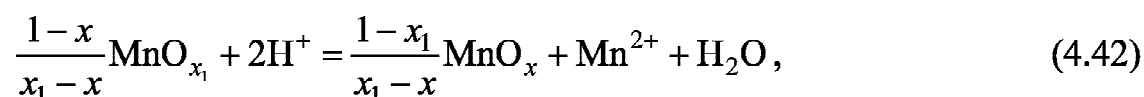
4. Лимитирующая стадия распада MnO^+ — диспропорционирование:



5. Суммарная реакция диспропорционирования:



Лимитирующий процесс условно можно представить схемой:



где x_1 — исходный и x — конечный состав оксидной фазы.

Предложенная нами схема процесса диспропорционирования оксида марганца (III) в растворах серной кислоты *низких концентраций* не противоречит с полученными экспериментальными результатами (глава 3 и глава 4).

б) Механизм растворения Mn_2O_3 в концентрированных растворах серной кислоты

В случае полного растворения оксида марганца, нами предложен следующий механизм растворения:

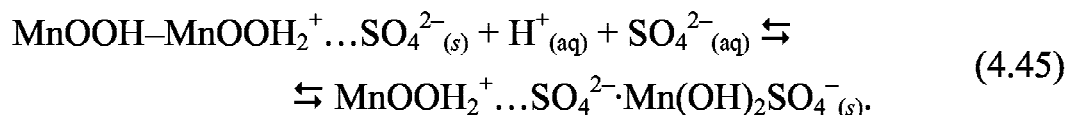
1. Поверхностная гидратация оксида (данные ИК-спектроскопии — глава 2):



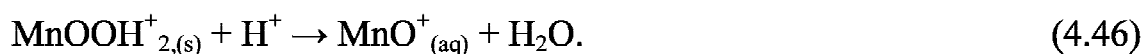
2. Протонирование поверхности оксигидроксида марганца (потенциометрические методы — глава 4):



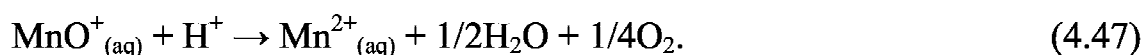
3. Лимитирующая стадия растворения связана с разрывом связей металл-кислород ($-Mn-O-Mn-$) с образованием поверхностных комплексов и переход их в раствор (электрохимические методы):



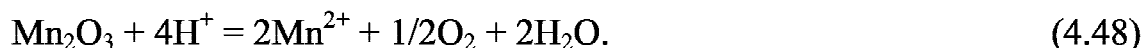
или:



4. Протонированный распад MnO^+ с образованием кислорода:



Суммарная реакция растворения:



Предложенный нами механизм процесса растворения оксида марганца (III) в растворах серной кислоты **высоких концентраций** хорошо согласуется с полученными экспериментальными результатами ((глава 3 и глава 4) — соотношение кислород : марганец равно 1 : 4.

Удельная скорость растворения оксидов марганца определяется значением скачка потенциала, возникающего на границе раздела оксид/электролит.

Найденное эмпирическое уравнение позволило провести моделирование процессов взаимодействия оксидов марганца с растворами серной кислоты разных концентраций и объяснить:

1) увеличение удельной скорости диспропорционирования с уменьшением концентрации ионов водорода и увеличением концентрации ионов марганца, приводящее к сдвигу потенциала в отрицательную сторону (уравнение (4.36)).

2) полученные экспериментальные результаты показывают, что в раствор переходят ионы марганца (III), а образование твердой фазы оксида марганца (IV) есть процесс вторичный — твердая фаза возникает из объема раствора по уравнению реакции: $MnO^+ = MnO_2 + Mn^{2+}$.

Предложенный механизм позволяет дать математическое описание лимитирующей стадии растворения оксидов марганца как в разбавленных так и в концентрированных растворах серной кислоты и предложить эмпирическое уравнение (4.36).

Выводы по главе 4

1. Из анализа экспериментальных данных потенциометрического титрования оксидов марганца (MnO , Mn_3O_4 , Mn_2O_3 , MnO_2) были определены константы кислотно-основных равновесий (таблица 4.1) и установлено:
 - а) с увеличением содержания числа атомов кислорода в оксиде — возрастают кислотные свойства оксида марганца;
 - б) значение величины точки нулевого заряда $pH_{ТНЗ}$ смещается в сторону низких значений величин pH раствора с увеличением соотношения кислород : марганец в оксиде марганца;

в) установлена линейная зависимость между логарифмом удельной скорости взаимодействия оксидов марганца с кислотами (глава 3) и значением величины рН раствора: $\lg W = 0.4 \cdot \text{pH}_{\text{тнз}} - \text{const}$ и наблюдается последовательность растворения оксидов марганца в концентрированных растворах серной кислоты.

2. Из электрохимических результатов следует, что удельная скорость процесса определяется значением величины потенциала, концентрацией ионов водорода и стехиометрическим составом оксида марганца.
3. Показано, что лимитирующая стадия процесса растворения оксидов марганца в растворах серной кислоты определяется переходом ионов Mn^{2+} в раствор электролита, зависящего от значения величины потенциала, концентрации кислоты.
4. Предложено два механизма взаимодействия оксидов марганца с разбавленными и концентрированными растворами серной кислоты:
 - а) в разбавленных растворах серной кислоты протекает процесс диспропорционирования по следующей реакции:
$$\text{Mn}_2\text{O}_3(s) + 2\text{H}^+_{(aq)} = \text{MnO}_2(s) + \text{Mn}^{2+}_{(aq)} + \text{H}_2\text{O};$$
 - б) в концентрированных растворах серной кислоты наблюдается реакция полного растворения с выделением кислорода:
$$\text{Mn}_2\text{O}_3 + 4\text{H}^+ = 2\text{Mn}^{2+} + 1/2\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}.$$
5. На основе полученных и обработанных данных кислотно-основных титрований навесок суспензий оксидов марганца (MnO , Mn_3O_4 , Mn_2O_3 , MnO_2) и электрохимического изучения растворения оксида марганца (IV) для разбавленных и концентрированных растворов серной кислоты с учетом особенностей их взаимодействия предложено эмпирическое уравнение (4.36).

ГЛАВА 5.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ И МОДЕЛИРОВАНИЕ МЕХАНИЗМА РАСТВОРЕНИЯ ОКСИДА МАРГАНЦА (IV) В СЕРНОКИСЛЫХ РАСТВОРАХ, СОДЕРЖАЩИХ ОРГАНИЧЕСКИЕ ВОССТАНОВИТЕЛИ (ЩАВЕЛЕВУЮ И ЛИМОННУЮ КИСЛОТЫ)

Для поиска наиболее эффективных условия растворения оксидов марганца необходимо изучить влияние природы и концентрации восстановителя на скорость анодной стадии электрохимического процесса растворения.

5.1. Изучение влияния добавок щавелевой кислоты

5.1.1. Результаты экспериментального исследования кинетических закономерностей растворения оксида марганца (IV) в сернокислых растворах щавелевой кислоты

Щавелевая кислота является одной из самых сильных органических кислот, которая образует хорошо растворимые комплексные соединения со многими металлами, в том числе и ионами марганца (II) и марганца (III). Основной особенностью ее является способность дскарбоксилироваться при нагревании и легкая окисляемость.

Влияние концентрации щавелевой кислоты на удельную скорость растворения. Детально изучено влияние концентрации щавелевой кислоты при постоянном значении величины pH раствора серной кислоты концентрацией $0.2 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$. Для анализа кинетических процессов растворения полученные экспериментальные данные представляли в координатах доля растворенного оксида α — время τ (рис. 5.1).

Из анализа полученных данных рис. 5.1 следует, что полное растворение оксида марганца (IV) в водных растворах серной кислоты

постоянной концентрации, содержащей добавки щавелевой кислоты, происходит при высоких концентрациях щавелевой кислоты. При повышении концентрации оксалат-ионов доля растворенного оксида марганца (IV) возрастает (рис. 5.1).

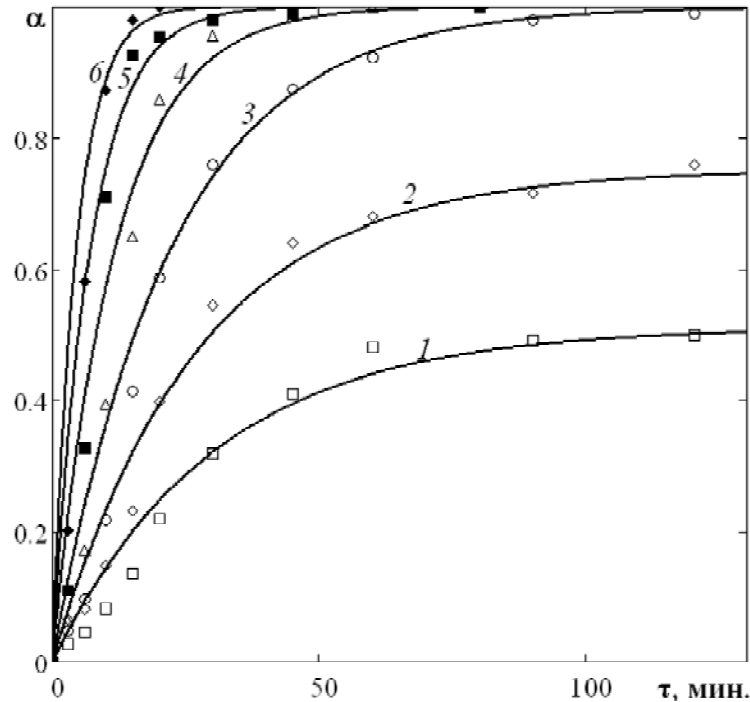
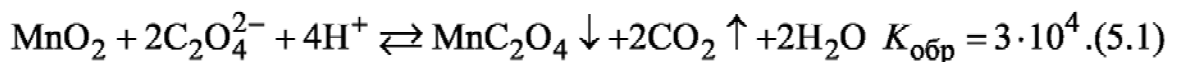
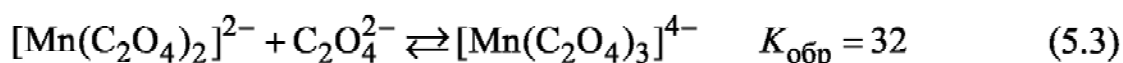
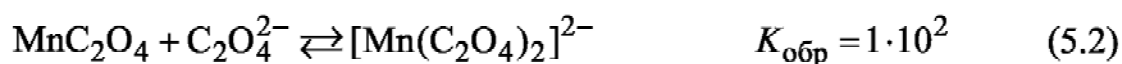


Рис. 5.1. Зависимость доли α растворенного оксида марганца (IV) от времени τ в $0.2 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ растворе H_2SO_4 (353 К, pH 1.5) и $C(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)$: 0.005 (1), 0.0075 (2), 0.01 (3), 0.02 (4), 0.03 (5), 0.04 (6) $\text{моль} \cdot \text{л}^{-1}$. Точки — экспериментальные данные, линии — графическое изображение уравнения (3.36).

При соотношении ионов марганца к оксалат-ионам 1 : 1 не наблюдается полного растворения оксида марганца (IV) и выпадает осадок нерастворимого оксида марганца (II) MnC_2O_4 по уравнению реакции:



Нами установлено, что полное растворение наблюдается при соотношении ионов марганца и оксалат-ионов не менее чем 1 : 5, чтобы стимулировать процесс комплексообразования по уравнениям реакции:



Рассчитав значения величин удельных скоростей растворения оксида марганца (IV) в сернокислых растворах щавелевой кислоты получили, что с увеличением концентрации щавелевой кислоты удельная скорость процесса взаимодействия возрастает. Для нахождения порядков реакции кинстические кривые (рис. 5.1) перестраивались в виде зависимости логарифма удельной скорости растворения оксида $\lg W$ от логарифма концентрации щавелевой кислоты $\lg C(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)$ в координатах $\lg W - \lg C(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)$. Полученная зависимость представлена на рис. 5.2.

В таблице 5.1 представлены рассчитанные с использованием уравнения (3.36) значения удельных скоростей растворения оксида марганца (IV) в сернокислых растворах щавелевой кислоты.

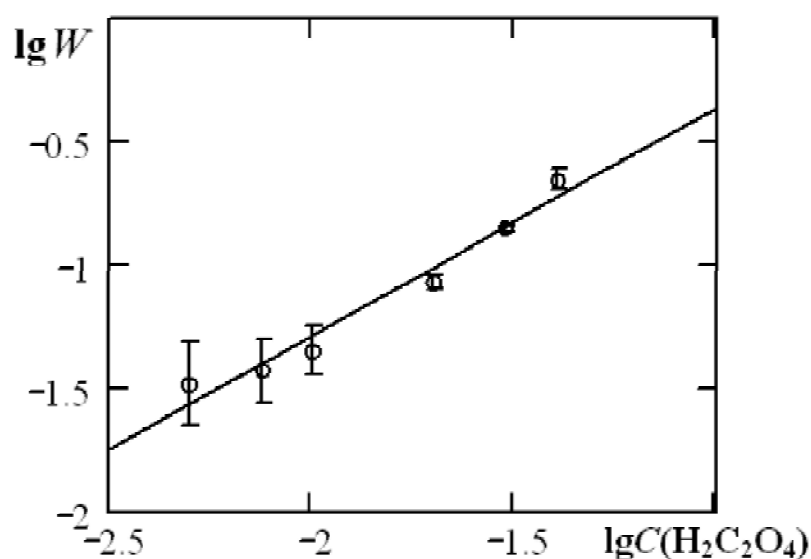


Рис. 5.2. Зависимость величины логарифма удельной скорости $\lg W$ растворения оксида марганца (IV) от логарифма концентрации щавелевой кислоты $\lg C(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)$ при $T = 353 \text{ K}$ и $\text{pH} 1.5$. Точки — экспериментальные данные, линия — расчет по уравнению (5.5).

Таблица 5.1

**Кинетические параметры растворения MnO_2 в смеси $H_2C_2O_4$ и H_2SO_4
($C(H_2SO_4) = 0.2$ моль·л⁻¹, pH 1.50, 353 К)**

$C(H_2C_2O_4)$, моль·л ⁻¹	0.005	0.0075	0.01	0.02	0.03	0.04
$\tau_{0.5 \pm 1}$, мин.	108	30	18	12	8	5
$W \pm 0.05$, мин ⁻¹	0.03	0.04	0.05	0.09	0.14	0.22

Найдена экспериментальная зависимость величины логарифма удельной скорости растворения lgW оксида марганца (IV) от логарифма концентрации щавелевой кислоты $lgC(H_2C_2O_4)$, позволяет проводить расчет удельной скорости растворения оксида марганца (IV) при заданной концентрации щавелевой кислоты $C(H_2C_2O_4)$ и концентрации серной кислоты равной 0.2 моль·л⁻¹ [355, 356]:

$$lgW = 0.562 + 0.925 \cdot lg[H_2C_2O_4]. \quad (5.4)$$

Кинетические параметры растворения оксида марганца (IV) в сернокислых растворах щавелевой кислоты (удельная скорость растворения и порядок реакции растворения по оксалат-ионам ($n_{C_2O_4^{2-}} = 0.9$) рассчитаны с использованием уравнения обратимой реакции первого порядка (3.36)).

Влияние значения величины pH раствора на удельную скорость растворения оксида марганца (IV). С целью поиска оптимальных режимов растворения оксида марганца (IV), в сернокислых растворах щавелевой кислоты при постоянных концентрациях кислот $C(H_2SO_4) = 0.2$ моль·л⁻¹ и $C(H_2C_2O_4) = 0.005$ моль·л⁻¹ исследовано влияние значений величины pH раствора на удельную скорость растворения оксида марганца (IV).

Сопоставление значений lgW с величиной pH раствора и диаграммой распределения щавелевой кислоты (H_2Ox) при разных значениях величин pH раствора (рис. 5.3) показали, что частица HOx^- определяет лимитирующую скорость растворения оксида марганца (IV) в сернокислых растворах щавелевой кислоты. Максимум удельной скорости растворения W оксида марганца (IV) соответствует величине при pH 1.6 ± 0.2 .

В этом случае удельная скорость растворения определяется относительным распределением ионов щавелевой кислоты в водном растворе и описывается эмпирическим уравнением:

$$W = k[H^+]^{0.5}[H_2Ox]^{0.9} = W^0 \frac{[H^+]}{[H^+] + K_{a1}} \frac{[HOx^-]}{[HOx^-] + K_{a2}}, \quad (5.5)$$

где K_{a1} , K_{a2} — константы адсорбционного равновесия (при адсорбции ионов водорода $[H^+]$ и гидрооксалат-ионов $[HOx^-]$ на поверхности MnO_2); k , W^0 — константы скорости растворения, мин^{-1} ; $[H^+]$ — концентрация ионов водорода, $\text{моль} \cdot \text{л}^{-1}$; $[HOx^-]$ — концентрация гидрооксалат-ионов, $\text{моль} \cdot \text{л}^{-1}$.

Правильность предложенного уравнения (5.5) следует из зависимости $1/W—1/C$, имеющей линейную зависимость (рис. 5.2).

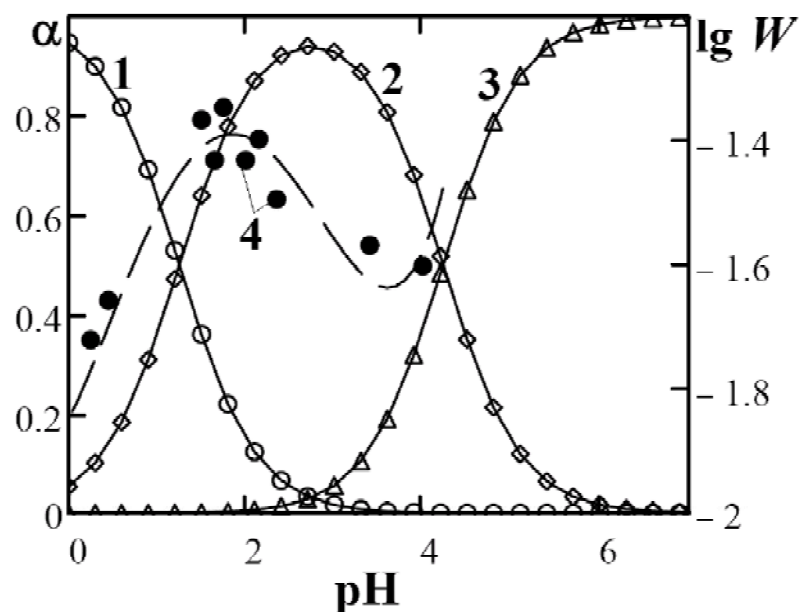


Рис. 5.3. Зависимость величины логарифма удельной скорости растворения $\lg W$ от величины pH раствора при растворении MnO_2 в сернокислых растворах щавелевой кислоты ($C(H_2C_2O_4) = 5 \cdot 10^{-3} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$, $C(H_2SO_4) = 0.2 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$, 353 K), совмещенная с распределительной диаграммой водного раствора щавелевой кислоты (α — доля ионов в растворе): H_2Ox^0 (1), HOx^- (2), Ox^{2-} (3), точки (4) — экспериментальные данные, штриховая линия — расчет по уравнению (3.36).

Влияние температуры на удельную скорость растворения. С целью оценить характер кинетических или диффузионных затруднений, возникающих в процессе растворения оксида марганца (IV) проводили исследования в температурном интервале от 293 К до 353 К (удельная скорость растворения навески оксида марганца увеличивалась). При более высоких температурах проводить исследования не целесообразно, так как при 373—403 К щавелевая кислота разлагается самопроизвольно.

Для расчета эффективной энергии активации E_a процесса взаимодействия оксида марганца (IV) с растворами серной кислоты, содержащей щавелевую кислоты, использовали уравнение Аррениуса:

$$\lg W^0 = \lg A - \frac{E_a}{RT}, \quad (5.6)$$

где A — параметр, характеризующий частоту столкновений реагирующих молекул, мин.; E_a — эффективная энергия активации, кДж·моль⁻¹.

Полученное значение эффективной энергии активации процесса, рассчитанное из зависимости логарифма удельной скорости растворения $\lg W$ от величины обратной температуре $1/T$, составила 80 ± 2 кДж·моль⁻¹.

Оптимальные параметры процесса растворения: использование для выщелачивания ионов марганца растворов серной кислоты, содержащих щавелевую кислоту, при соотношении оксида марганца и щавелевой кислоты 1 : 5, величине рН 1.6 ± 0.2 и $T = 353$ К [357].

Из экспериментальных данных, проведенных нами следует, что эмпирическое уравнение зависимости удельной скорости растворения оксида марганца (IV) должно зависеть от концентрации гидрооксалат-ионов, ионов водорода и температуры. В этом случае удельная скорость растворения будет описываться эмпирическим уравнением вида:

$$W = W^0 \frac{[H^+]}{[H^+] + K_1} \frac{[HOx^-]}{[HOx^-] + K_2} \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right), \quad (5.7)$$

где E_a — эффективная энергия активации, кДж·моль⁻¹; W^0 — константа скорости реакции, мин⁻¹; R — универсальная газовая постоянная, равная

$8.314 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$; $[\text{H}^+]$ — концентрация ионов водорода, $\text{моль} \cdot \text{л}^{-1}$; $[\text{НОx}^-]$ — концентрация гидрооксалат-ионов, $\text{моль} \cdot \text{л}^{-1}$; K_1, K_2 — величины, обратные константам равновесия при адсорбции ионов H^+ и анионов.

Теоретическое обоснование уравнения (5.7) представлено в главе 5 раздел 5.1.5.

5.1.2. Электрохимическое окисление щавелевой кислоты

При исследовании кинетики взаимодействия оксидов марганца с серноокислыми растворами щавелевой кислоты важную роль играет влияние окислительно-восстановительного потенциала, возникающего на границе оксид/электролит, который приводит к восстановлению оксида марганца (IV). Нами изучены электрохимические особенности влияния потенциала на катодные и анодные процессы, протекающие на поверхности оксида марганца (IV) в присутствии растворов серной кислоты содержащей оксалат-ионы.

Показано, что интенсивность процессов растворения увеличивается с повышением концентрации щавелевой кислоты, температуры и проходит через максимум в зависимости от значения величины pH раствора (рис. 5.3).

Для выяснения механизма влияния щавелевой кислоты удельную скорость растворения оксидов марганца в серноокислых растворах изучались процессы на Pt- и оксидно-марганцевом электродах (последний — осажден на платине).

На рис. 5.4 приведены измерения анодных вольтамперметрических кривых окисления щавелевой кислоты на Pt-электроде от величины потенциала поляризации при разных концентрациях щавелевой кислоты и скорости сканирования $0.05 \text{ В} \cdot \text{с}^{-1}$.

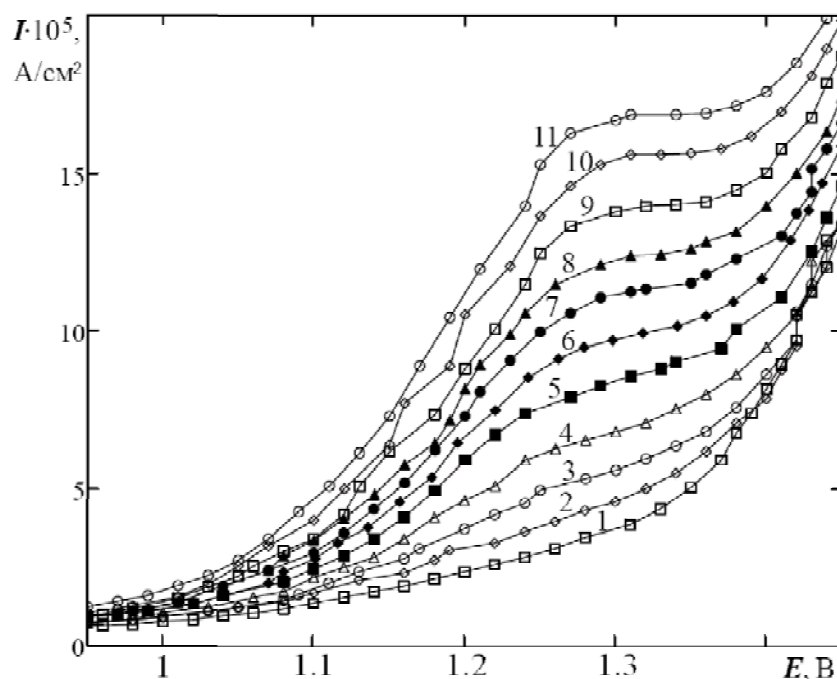


Рис. 5.4. Анодные вольтамперометрические кривые окисления щавелевой кислоты при разных концентрациях щавелевой кислоты ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$): 0.0000 (1), 0.0001 (2), 0.0002 (3), 0.0004 (5), 0.0005 (6), 0.0006 (7), 0.0007 (8), 0.0008 (9), 0.0009 (10), 0.0010 (11) моль·л⁻¹ на Pt-электроде в зависимости от величины электродного потенциала при скорости сканирования 0.05 В·с⁻¹ и фоновом электролите с $C(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 0.1$ моль·л⁻¹.

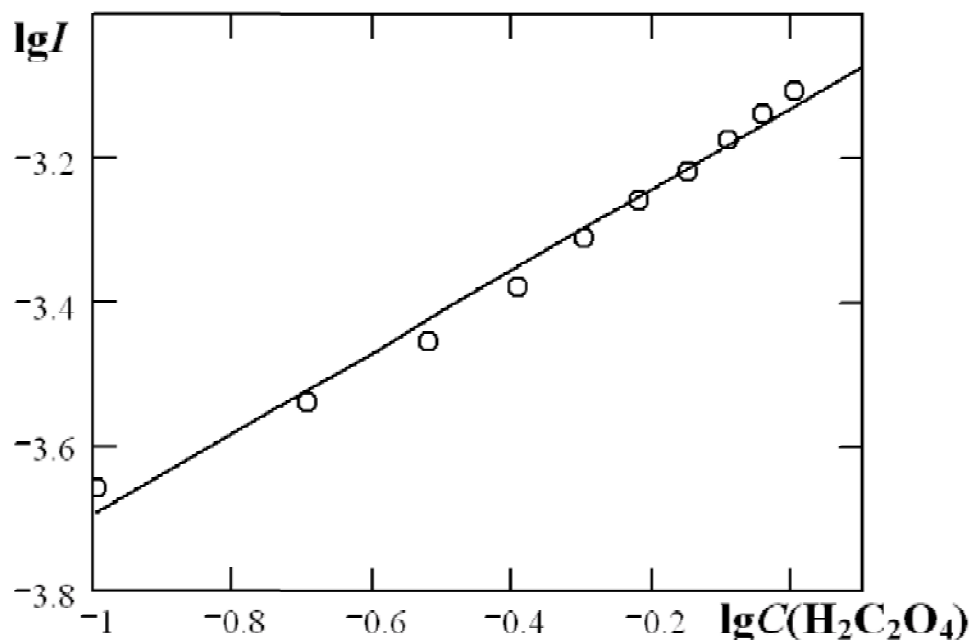


Рис. 5.5. Зависимость величины логарифма силы тока $\lg I$ от логарифма концентрации щавелевой кислоты $\lg C(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)$ при скорости сканирования 0.05 В·с⁻¹ и фоновом электролите концентрацией $C(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 0.1$ моль·л⁻¹.

Как видно из рис. 5.4 скорость анодного процесса окисления щавелевой кислоты увеличивается с ростом концентрации щавелевой кислоты.

Для определения порядков реакции скорости анодного процесса экспериментальные данные представлялись в координатах $\lg I - \lg C(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)$.

Полученная зависимость представлена на рис. 5.5.

Из анализа процессов электрохимического окисления щавелевой кислоты (рис. 5.4 и рис. 5.5) при значении величины pH 5.97 были найдены электрохимические параметры. Установлено, что удельная скорость электрохимического процесса проходит через максимум при $E = 1400$ мВ по нормальному водородному электроду, и характеризуется следующими параметрами (до максимума):

$$\left(\frac{\partial E}{\partial \lg I} \right)_{\text{pH}, C(\text{Ox}^{2-})} = 0.07 \text{ В}, \quad (5.8)$$

$$\left(\frac{\partial \lg I}{\partial \lg C(\text{Ox}^{2-})} \right)_{\text{pH}, E} = 0.6 \pm 0.2 \text{ А}. \quad (5.9)$$

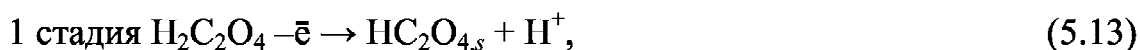
Порядок силы анодного тока по щавелевой кислоте, вычисленный из зависимости $\lg I - \lg C(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)$, (рис. 5.5) составляет 0.6 ± 0.2 , тогда:

$$\beta_1 z_1 = 0.62 \pm 0.2, \quad (5.10)$$

$$\left(\frac{\partial \lg I}{\partial \text{pH}} \right)_{C(\text{Ox}^{2-}), E} = 0.65 \text{ В (pH} < 2.5), \quad (5.11)$$

$$\left(\frac{\partial \lg I}{\partial \text{pH}} \right)_{C(\text{Ox}^{2-}), E} = -0.50 \text{ В (pH} > 2.5). \quad (5.12)$$

По результатам экспериментальных исследований можно предложить механизм анодного окисления ионов щавелевой кислоты. Предложенный механизм анодного окисления щавелевой кислоты на Pt-электродах, соответствует следующим стадиям, согласно работе [358]:



Ступенчатое окисление щавелевой кислоты подтверждается результатами потенциометрических измерений (одноэлектронный процесс) и литературными данными [358].

Величина силы тока зависит от концентрации адсорбционных центров $[\text{MnOH}_{2,s}^+]$ и от концентрации гидрооксалат-ионов HOx^- , максимум распределения которых (рис. 5.3) приходится на значения величин рН 1.7 и рН 2.5 соответственно.

Скорость анодного процесса окисления щавелевой кислоты на оксиде марганца (IV) описывается эмпирическим уравнением:

$$I_+ = k_+ \left(\frac{[\text{H}^+]}{[\text{H}^+] + K_{a1}} \right) \left(\frac{[\text{HOx}^-]}{[\text{HOx}^-] + K_{a2}} \right) \exp\left(\frac{\beta_1 z_1 F E_{\text{ст}}}{2RT} \right) \exp\left(-\frac{E_a}{RT} \right). \quad (5.16)$$

5.1.3. Электрохимические особенности процессов восстановления оксида марганца (IV) в сернокислых растворах щавелевой кислоты.

С целью усиления механизма стимулирующего влияния восстановителей (ионов Mn(II) и щавелевой кислоты) на удельную скорость растворения оксида марганца (IV), был проведен анализ полученных поляризационных кривых ($E-I$) восстановления оксида марганца (IV), осажденного на Pt-электроде и представлен на рис. 5.6 и рис. 5.7.

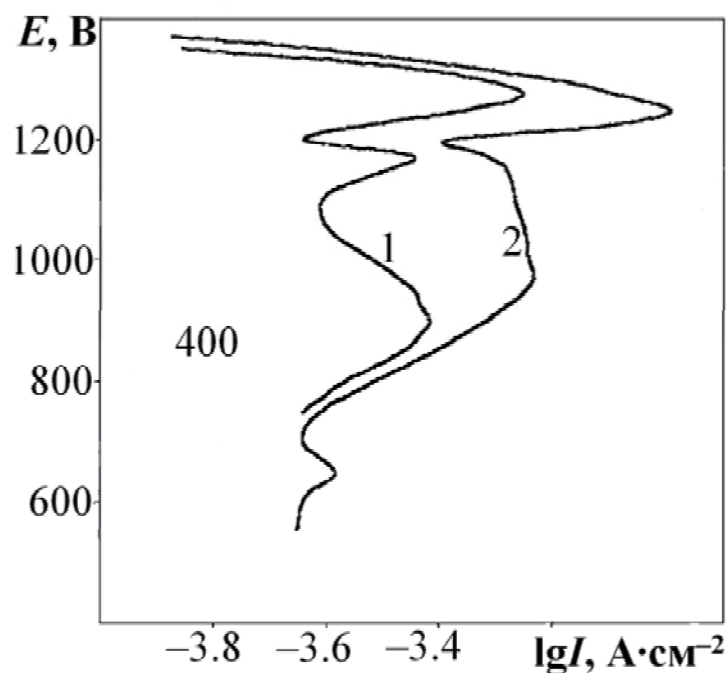


Рис. 5.6. Зависимость величины логарифма силы тока $\lg I$ от величины потенциала E при катодной поляризации оксидно-марганцевого электрода:
 1 — $C(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0.1 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$, $C(\text{MnSO}_4) = 0 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$; 2 — $C(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0.1 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ и $C(\text{MnSO}_4) = 0.005 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$.

Из анализа рис. 5.6 видно, что присутствие ионов Mn(II) приводит к снижению тока восстановления оксида марганца (IV), которые выступают в роли восстановителя. Сходный эффект наблюдается при действии восстановителей (щавелевой и лимонной кислоты) путем смещения пиков в сторону увеличения потенциала с ростом концентрации ионов Mn(II) .

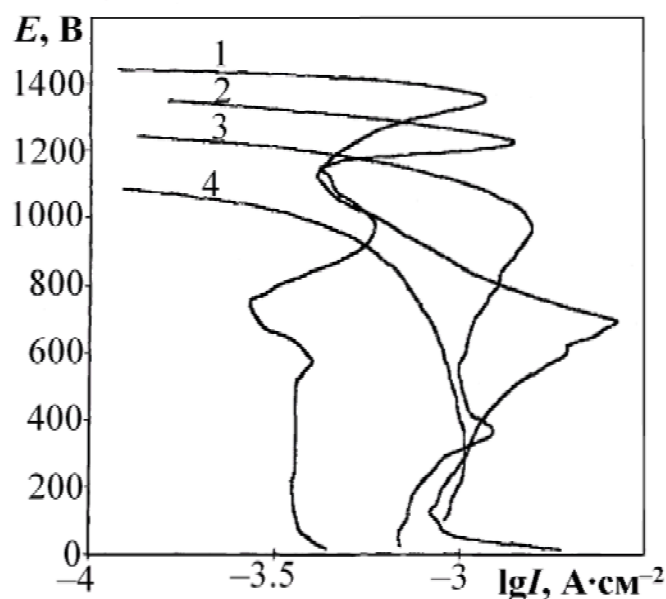


Рис. 5.7. Зависимость величины логарифма силы тока $\lg I$ от величины потенциала E оксидно-марганцевого электрода при катодной поляризации в серной кислоте, содержащей $0.005 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ щавелевой кислоты при 293 К и значении величины рН раствора: 1 — 0.00, 2 — 1.01, 3 — 2.02, 4 — 3.01.

Проанализировав полученные электрохимические кривые в координатах $\lg I—E$, представленные на рис. 4.5, рис. 5.6 и рис. 5.7, можно обнаружить следующие сходства:

1) на обоих электрохимических кривых наблюдается два пика восстановления оксида марганца (IV);

2) при увеличении величины рН раствора происходит поэтапное восстановление оксида марганца (IV) в катодную сторону увеличения потенциала.

На рис. 5.8 и в таблице 5.2 представлены результаты влияния концентрации щавелевой кислоты на электрохимическое восстановление оксида марганца (IV).

Анализ полученных данных показал, что с ростом концентрации щавелевой кислоты происходит сдвиг электродного потенциала в катодную область и как следствие происходит увеличение скорости растворения оксида марганца (IV).

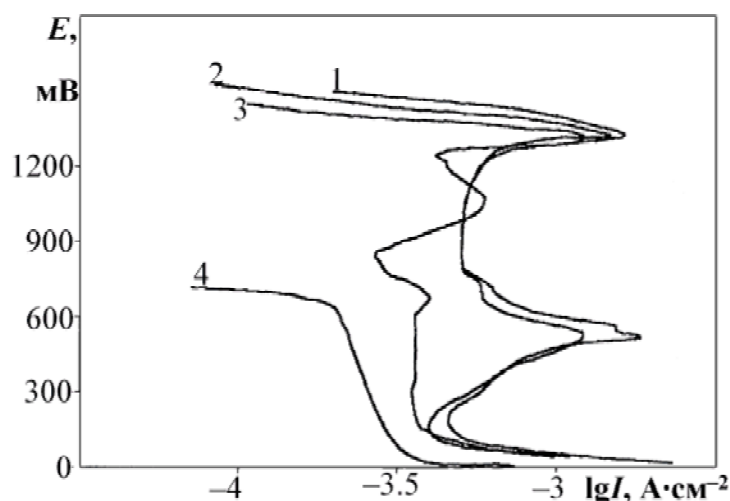


Рис. 5.8. Зависимость величины логарифма силы тока $\lg I$ от величины потенциала E оксидно-марганцевого электрода при катодной поляризации в серной кислоте ($0.2 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$) при 293 К , содержащей щавелевую кислоту концентрацией: 1 — 0.0000 , 2 — 0.0005 , 3 — 0.0050 , 4 — $0.0500 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$.

Из анализа рис. 5.8 видно, что при увеличении концентрации щавелевой кислоты происходит уменьшение величины тока восстановления оксида марганца (IV), что приводит к возникновению отрицательного порядка реакции по оксалат-ионам.

Порядки реакции, рассчитанные из экспериментальных данных, по ионам водорода составил $+0.2$, а по гидрооксалат-ионам — -0.25 .

Таблица 5.2

Зависимость потенциала пика окисления оксида марганца (IV) от концентрации щавелевой кислоты при постоянном значении pH

pH	1.01	1.01	1.01	1.01
$C(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)$, $\text{моль}\cdot\text{л}^{-1}$	0.000	0.001	0.010	0.100
$E_{\text{ст}}$, мВ	1220	1200	1160	1000
pH	2.02	2.02	2.02	2.02
$C(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)$, $\text{моль}\cdot\text{л}^{-1}$	0.000	0.001	0.010	0.100
$E_{\text{ст}}$, мВ	1160	1100	1060	850

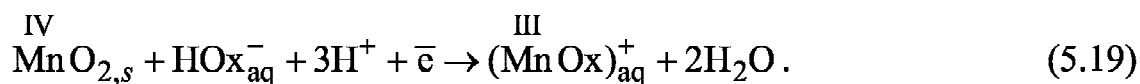
Из анализа данных рис. 5.8 имеются три максимума, которые соответствуют ступенчатому восстановлению MnO_2 по схеме:



Значения потенциалов максимумов силы тока зависят от концентрации ионов Mn^{2+} , значения величины pH раствора и стехиометрического состава оксида. Проведенные исследования позволяют сделать вывод, что кинетические процессы растворения оксида марганца (IV) определяются количеством активных центров растворения, возникающих за счет восстановления оксида марганца (IV). Экспериментальная зависимость силы тока катодного процесса растворения I_- от электрохимического потенциала в присутствии щавелевой кислоты описывается эмпирическим уравнением:

$$I_- = k_- \frac{[\text{H}^+]}{[\text{H}^+] + K_{a1}} \left(\frac{[\text{HOx}^-]}{[\text{HOx}^-] + K_{a2}} \right)^{-0.5} \exp \frac{(1 - \beta_2) z_2 F E_{\text{ст}}}{RT}. \quad (5.18)$$

Полученной зависимости значений величины силы тока I от величины стационарного потенциала $E_{\text{ст}}$ соответствует реакции:



Таким образом, восстановление оксида марганца (IV) сернокислыми растворами щавелевой кислоты можно представить уравнением вида:



5.1.4. Основное уравнение восстановительного процесса растворения оксидов марганца

Выражение для удельной скорости растворения W оксида марганца (IV) при стационарном потенциале можно найти, используя уравнения (5.16) и (5.18) путем их приравнивания, найдем величину стационарного потенциала:

$$E_{\text{ст}} = E^{\circ} - \frac{3RT}{2F(\beta_1 z_1 + (1 - \beta_2) z_2)} \ln \frac{[\text{HOx}^-]}{[\text{HOx}^-] + K_{a2}}. \quad (5.21)$$

Подставив (5.21) в (5.18), получим выражение для расчета удельной скорости процесса растворения W :

$$W = I_{\text{раст}} = k_- \frac{[\text{H}^+]}{[\text{H}^+] + K_{a1}} \left(\frac{[\text{HOx}^-]}{[\text{HOx}^-] + K_{a2}} \right)^n. \quad (5.22)$$

где $n = \frac{4(1 - \beta_2)z_2 - \beta_1 z_1}{2(2(1 - \beta_2)z_2 + \beta_1 z_1)}$.

При $\beta_1 z_1 = 0.25$ и $\beta_2 z_2 = 0.40$ уравнение (5.22) эквивалентно эмпирическому уравнению:

$$W = W_{\text{max}} [\text{H}^+]^{0.5} [\text{HOx}^-]^{0.9} \quad (5.23)$$

и позволяет объяснить наличие максимумов на кривых в координатах $\lg W$ — pH (рис. 5.3). Увеличение удельной скорости растворения оксида марганца (IV) в присутствии щавелевой кислоты до значения величины pH 1.7 связано с ростом концентрации ионов HOx^- , а последующее падение удельной скорости растворения — с уменьшением концентрации адсорбированных центров $[\text{MnOH}_2^+ \dots \text{HOx}^-]$. Уравнение (5.21), характеризует зависимость значения стационарного потенциала $E_{\text{ст}}$ от концентрации щавелевой кислоты и согласуется с экспериментальными данными.

Основное эмпирическое уравнение зависимости удельной скорости растворения оксида марганца в сернокислых растворах щавелевой кислоты от разных параметров:

$$W = W^0 \frac{[H^+]}{[H^+] + K_{a1}} \frac{[HOx^-]}{[HOx^-] + K_{a2}} \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right), \quad (5.24)$$

где W^0 — постоянная скорости растворения, мин^{-1} , K_1 , K_2 — константы адсорбционного равновесия (при адсорбции ионов водорода $[H^+]$ и гидрооксалат-ионов $[HOx^-]$ на поверхности MnO_2).

5.1.5. Механизм взаимодействия оксида марганца (IV) с сернокислыми растворами щавелевой кислоты

Механизм влияния сернокислых растворов щавелевой кислоты сводится к адсорбции разных ионов щавелевой кислоты на поверхности оксида марганца (IV).

5.1.5.1. Результаты адсорбционных измерений щавелевой кислоты на оксиде марганца (IV)

Методика адсорбционных измерений описана в главе 2. Результат экспериментального изучения влияния величины pH раствора на адсорбцию щавелевой кислоты на оксиде марганца (IV) представлены на рис. 5.9.

Из анализа рис. 5.9 следует, что при адсорбции ионов щавелевой кислоты в зависимости от значения величины pH раствора наблюдается два пика, связанных с разными областями величины pH раствора. Так при величине pH от 0 до 2 происходит адсорбция гидрооксалат-ионов (HOx^-), а от 2 до 3 — адсорбция оксалат-ионов (Ox^{2-}), что подтверждает сравнение с распределительной диаграммой щавелевой кислоты (рис.5.3).

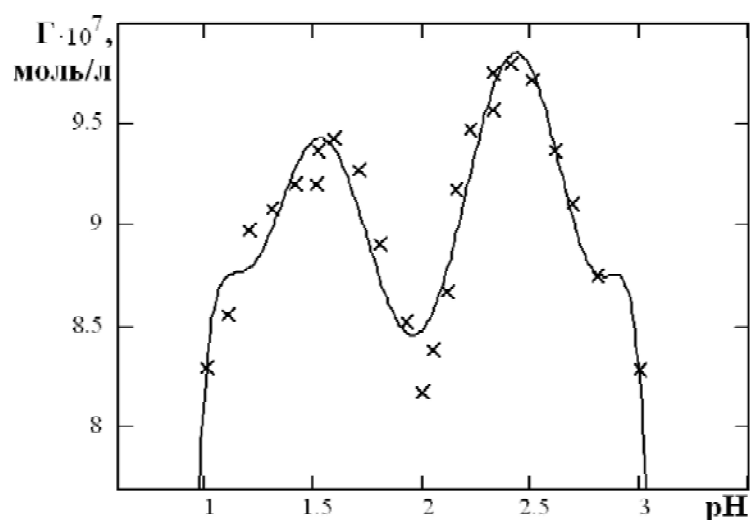
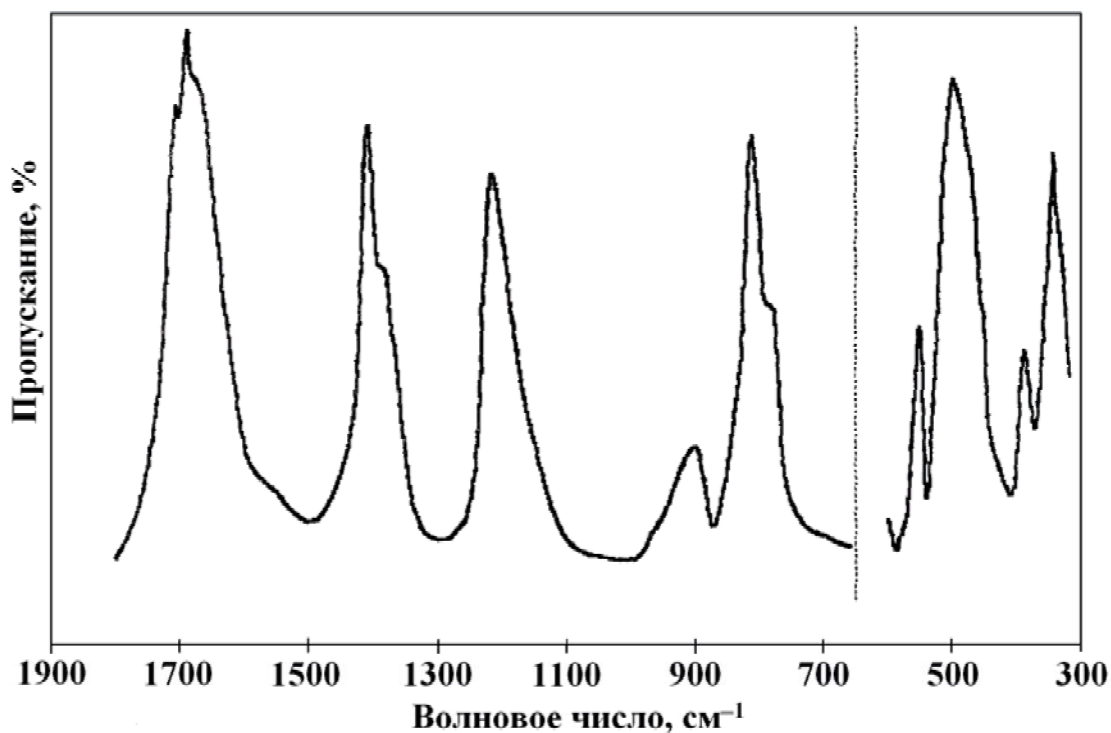


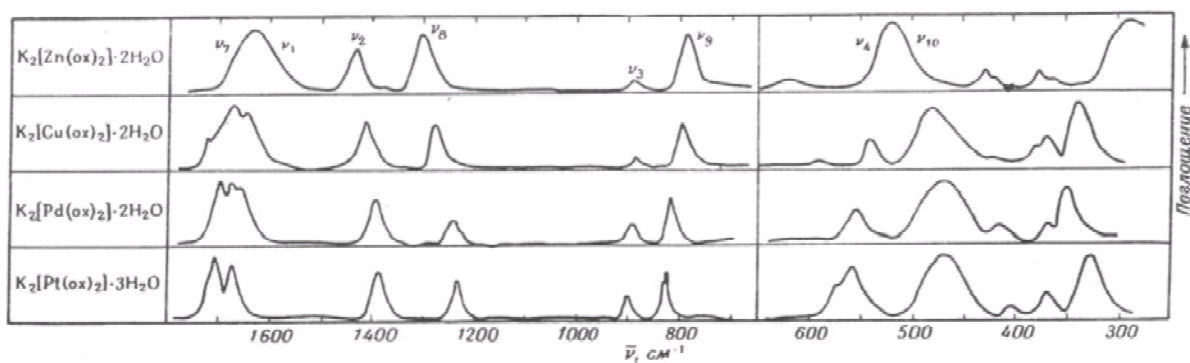
Рис. 5.9. Зависимость величины адсорбции щавелевой кислоты на оксиде марганца(IV) концентрации щавелевой кислоты $0.005 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ и 303 К.

5.1.5.2. Результаты исследования адсорбционных продуктов методом инфракрасной спектроскопии (ИК-спектроскопии)

Представляет интерес выяснить, что находится на поверхности оксида — щавелевая кислота или ее комплексные соединения с ионами марганца (II). Результаты исследования ИК-спектров щавелевой кислоты и ее комплексных соединений с марганцем представлены на рис. 5.10 и рис. 5.11.

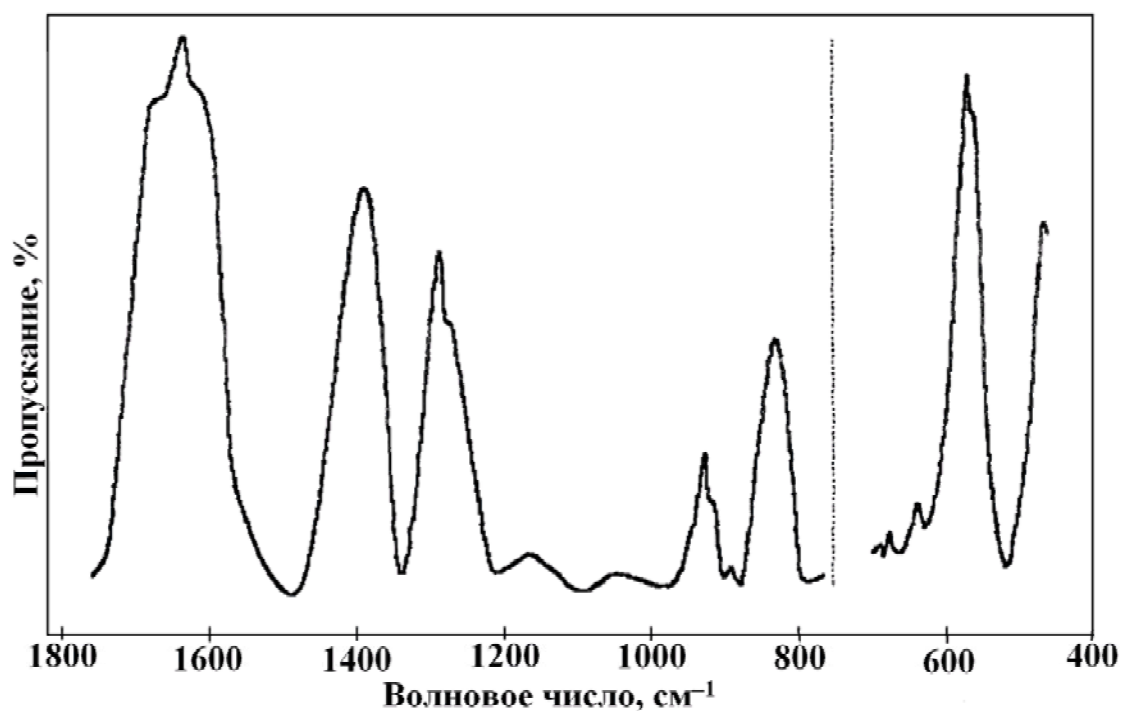


1)

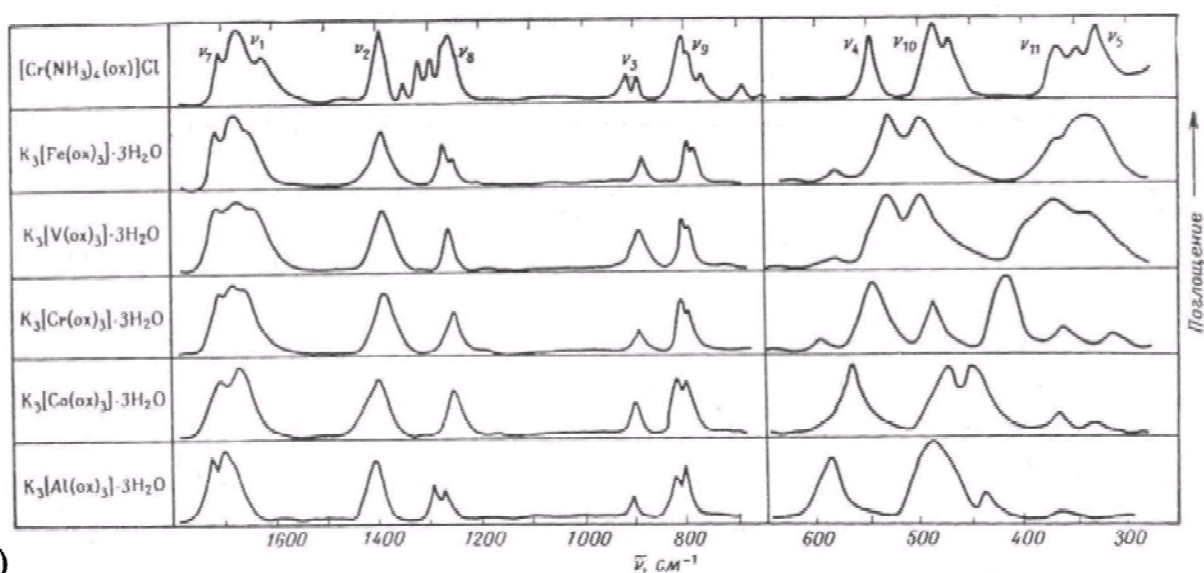


2)

Рис. 5.10. Инфракрасные спектры оксалато-комплексов двухвалентных металлов (1 — $K_2[MnC_2O_4] \cdot 2H_2O$ (эксперимент), 2 — оксалатные комплексы [359]).



1)



2)

Рис. 5.11. Инфракрасные спектры оксалато-комплексов трехвалентных металлов (1 — $K_3[Mn(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$ (эксперимент), 2 — оксалатные комплексы [359]).

Таблица 5.3

ИК-спектры оксалатов металлов и свободных ионов оксалатов, см⁻¹

Соединения симметрии C_{2v}	$C_2O_4^{2-}$	$K_3[Mn(C_2O_4)_3]$	$K_3[Fe(C_2O_4)_3]$
Асимм. $\nu(C-O)$		1684	1675
b_1	1664	1714	1712
a_1	1630	1650	1641
Симм. $\nu(C-O)$			
b_1	1485 (1450)	1390	1389
a_1	1335 (1316)	1259	1272
Асимм.			
$\nu(C-C) a_1$	898	894	886
$\delta(O-C-O) b_1$	768	817 (807)	804
Асимм. $\delta(C-C-O) b_1$	545	543	532
Симм. $\delta(C-C-O) a_1$	518	488 (413)	503
Симм. $\delta(C-O) a_1$	443	—	—

Отношение частот для разных связей атомов в ИК-области приводится в таблице 5.3 [360].

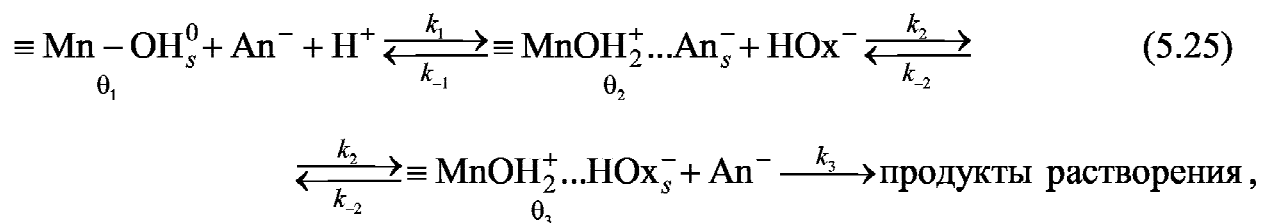
Проведенный анализ ИК-спектров полученных соединений, синтезированных нами (рис. 5.10 и рис. 5.11) и спектров полученных при исследовании раствора, взятого из реакционного сосуда, показал, что в системе оксид марганца — щавелевая кислота одновременно присутствуют оксалатные соединения марганца (II) и марганца (III).

На поверхности оксидов марганца находятся комплексные ионы состава $[MnHOx]^+$ и $[Mn(Ox)]^{2-}$.

5.1.3. Моделирование механизмов растворения оксидов марганца в сернокислых растворах щавелевой кислоты

Полученные экспериментальные данные позволяют предложить следующий механизм растворения оксида марганца (IV) в сернокислых растворах щавелевой кислоты. По данным теории «связанных мест», химическая реакция протекает через образование промежуточных продуктов при положительно заряженной поверхности.

Схема механизма № 1. Учет адсорбции оксалат-ионов на активных центрах.



где θ_1 — степень не заполненной поверхности оксида, θ_2 и θ_3 — степень заполнения поверхности оксида комплексами (соответственно): $\equiv \text{MnOH}_2^+ \dots \text{An}_s^-$ и $\equiv \text{MnOH}_2^+ \dots \text{HOx}_s^-$.

Представляет интерес получить теоретическое уравнение зависимости удельной скорости процесса растворения от разных параметров раствора электролита. Лимитирующей стадией процесса растворения в присутствии щавелевой кислоты может быть переход промежуточного комплекса в раствор, удельная скорость которой линейно зависит от степени заполнения поверхности оксида комплексами θ_3 . Лимитирующая стадия зависит от концентрации промежуточного соединения:

$$W = k_3 \cdot \theta_3. \quad (5.26)$$

W и θ_3 могут быть определены в зависимости от разных параметров, применив метод, основанный на стационарном приближении и принципа детального равновесия для определения лимитирующей скорости растворения.

Удельная скорость растворения при постоянном значении величины рН раствора определяется эмпирическим уравнением (5.27):

$$W = k_3 \theta_3 = W^0 \frac{[\text{HOx}^-][\text{H}^+]}{[\text{HOx}^-][\text{H}^+] + K_{a1}K_{a2}[\text{HOx}^-] + K_{a2}[\text{An}^-][\text{H}^+]} \approx$$

$$\approx W^0 \frac{[\text{H}^+]}{[\text{H}^+] + K_{a1}} \frac{[\text{HOx}^-]}{[\text{H}^+] + K_{a2}} \quad (5.27)$$

где $W^0 = 0.37 \pm 0.05 \text{ мин}^{-1}$; $K_{a1} = \frac{k_{-1}k_{-2} + k_3(k_{-1} + k_2)}{k_1k_2} = 2 \cdot 10^{-3} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$;

$K_{a2} = \frac{k_{-2} + k_3}{k_2} = 4 \cdot 10^{-3} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$; K_{a1} , K_{a2} — константы адсорбционного

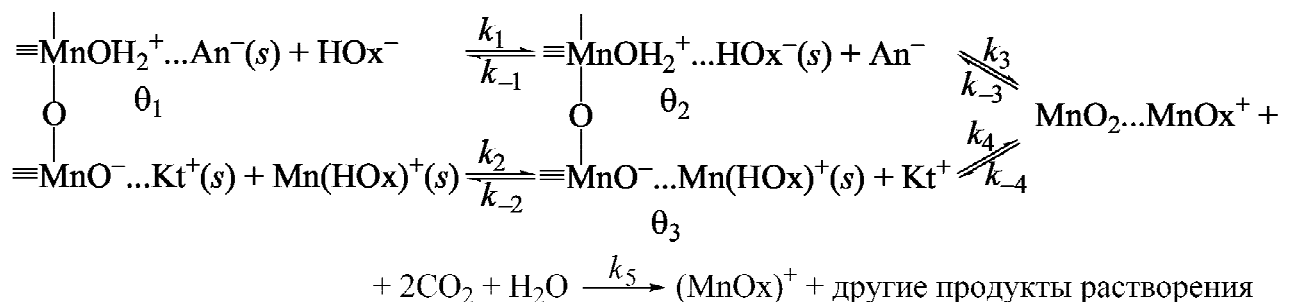
равновесия на границе оксид/электролит; $[\text{HOx}^-] = \gamma C_{\text{Ox}}$, где γ — доля HOx^- ионов в растворе;

$$\gamma = \frac{[\text{HOx}^-]}{C_{\text{Ox}}} = \frac{1}{(\beta_4[\text{H}^+] + 1)\beta_5[\text{H}^+] + 1}, \quad (5.28)$$

где β_4 и β_5 — константы диссоциации щавелевой кислоты ($\lg \beta_4 = 1.271$ и $\lg \beta_5 = 4.266$).

Найденное уравнение (5.27) соответствует эмпирическому уравнению (5.24).

Схема механизма № 2. Совместная адсорбция ионов HOx^- и $[\text{MnHOx}]^+$. На поверхности оксида происходит совместная адсорбция как ионов марганца (II), так и ионов щавелевой кислоты HOx^- — образуются поверхностные комплексы состава MnOx^- , переходящие затем в раствор согласно схеме:



Адсорбированные комплексные ионы $[\text{MnHOx}]^+$ на положительной поверхности оксида марганца (IV) проявляют более сильные восстановительные свойства, чем ионы щавелевой кислоты HOx^- . При адсорбции ионов $[\text{MnHOx}]^+$ или Mn^{2+} происходит соадсорбция ионов щавелевой кислоты на соответствующих центрах — $\text{MnO}^- \dots \text{Kt}_s^+$ и $\text{MnOH}_2^+ \dots \text{An}_s^-$.

Математическим описанием выражения зависимости удельной скорости растворения W оксида марганца (IV) от значения величины pH раствора были вычислены значения θ_1 и k_5 путем совместного решения уравнений стационарных скоростей реакции и материального баланса промежуточных частиц, концентрация которых выражена через степени заполнения поверхности оксида $\theta_1, \theta_2, \theta_3$:

$$W = W^0 \cdot \theta_{\text{H}^+} \cdot \theta_{\text{MnOH}^+} \cdot \theta_{\text{HOx}^-}. \quad (5.29)$$

Удельная скорость растворения определяется совместной адсорбцией ионов HOx^- и MnHOx^+ , подчиняющихся изотерме Ленгмюра:

$$W = W^0 \frac{[\text{MnHOx}^+]}{[\text{MnHOx}^+] + K_{a3}} \frac{[\text{HOx}^-]}{[\text{HOx}^-] + K_{a2}} \frac{[\text{H}^+]}{[\text{H}^+] + K_{a1}}, \quad (5.30)$$

где $[\text{MnHOx}^+]$ и $[\text{HOx}^-]$ — объемные концентрации протонированных комплексных ионов марганца (II) и щавелевой кислоты (соответственно);

$$K_{a1} = 4 \cdot 10^{-3} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}, \quad K_{a2} = 4 \cdot 10^{-3} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}, \quad K_{a3} \approx 10^{-8} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1},$$

$$W^0 = 0.42 \pm 0.02 \text{ мин}^{-1}.$$

Объемные концентрации Mn^{2+} и H_2Ox определены из совместного решения уравнений:

- материального баланса по ионам Mn^{2+} :

$$C_{\text{Mn}^{2+}} = [\text{Mn}^{2+}] + [\text{MnHOx}^+] + [\text{MnOx}] + [\text{Mn}(\text{Ox})_2^{2-}], \quad (5.31)$$

- материального баланса по оксалат-ионам:

$$C_{\text{Ox}^{2-}} = [\text{H}_2\text{Ox}] + [\text{HOx}^-] + [\text{Ox}^{2-}] + [\text{MnOx}] + [\text{Mn}(\text{Ox})_2^{2-}]. \quad (5.32)$$

Уравнения равновесий и их константы:

$$\left. \begin{aligned} [\text{MnOx}^0] &= \beta_1 [\text{Mn}^{2+}] [\text{Ox}^{2-}] \quad \beta_1 = 10^{3.886} \\ [\text{MnHOx}^+] &= \beta_2 [\text{Mn}^{2+}] [\text{Ox}^{2-}] [\text{H}^+] \quad \beta_2 = 10^3 \\ [\text{Mn}(\text{Ox})_2^{2-}] &= \beta_3 [\text{Mn}^{2+}] [\text{Ox}^{2-}]^2 \quad \beta_3 = 10^{5.796} \end{aligned} \right\} \quad (5.33)$$

$$\left. \begin{aligned} [\text{H}_2\text{Ox}] &= \beta_4 [\text{H}^+] [\text{HOx}^-] \quad \beta_4 = 18.66 \\ [\text{HOx}^-] &= \beta_5 [\text{H}^+] [\text{Ox}^{2-}] \quad \beta_5 = 1.845 \cdot 10^3 \end{aligned} \right\} \quad (5.34)$$

Из (5.33) и (5.34) имеем:

$$\left. \begin{aligned} [\text{Ox}^{2-}] &= \frac{C_{\text{Ox}} a}{ab + C_{\text{Mn}^{2+}} c} \\ [\text{HOx}^-] &= \beta_5 [\text{H}^+] [\text{Ox}^{2-}] \\ [\text{MnHOx}^+] &= \beta_5 [\text{Mn}^{2+}] [\text{Ox}^{2-}] [\text{H}^+] \\ a &= [\text{Ox}^{2-}] d + 1 \\ b &= 1 + \beta_5 [\text{H}^+] (1 + \beta_4 [\text{H}^+]) \\ c &= \beta_3 [\text{Ox}^{2-}] + d \\ d &= \beta_3 [\text{Ox}^{2-}] + \beta_2 [\text{H}^+] + \beta_1 \end{aligned} \right\} \quad (5.35)$$

Из графического решения уравнения (5.35) следует, что максимум удельной скорости растворения от значения величины pH раствора может быть объяснен совместной адсорбцией ионов $[\text{MnHOx}]^+$ и HOx^- . Подставив объемные концентрации в уравнение (5.30), можно определить зависимость удельной скорости растворения W от значения величины pH раствора, концентрациях ионов $[\text{HOx}^-]$ и др. параметров. Из уравнения (5.30) следует, что при концентрациях $[\text{MnHOx}^+] \rightarrow 0$ или $[\text{HOx}^-] \rightarrow 0$ будут наблюдаться величины порядков реакции n_{H^+} и $n_{\text{Ox}^{2-}}$, которые близкие к единице. С ростом концентрации значения этих порядков реакции по соответствующим ионам будут приближаться к нулю.

Согласно эмпирическим данным и теоретического их обоснования следует, что добавки оксалат-ионов позволяют резко уменьшить концентрацию серной кислоты. Как видно из рис. 5.12, если оксиды марганца

растворяются в концентрированной серной кислоте ($10\text{--}20\text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$), то добавки стимулятора позволяют понизить концентрацию серной кислоты до $0.2\text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$ при одной и той же удельной скорости растворения. Понижение концентрации серной кислоты позволяет применять углеродистую сталь, так как скорость коррозии металла резко замедляется.

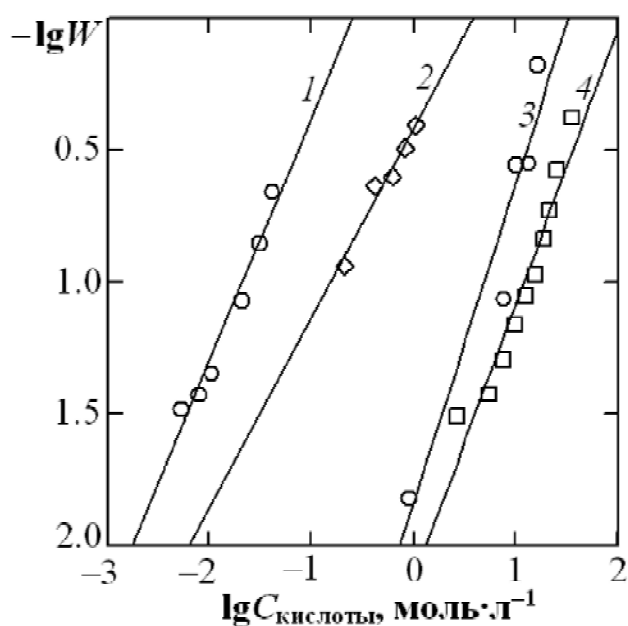


Рис. 5.12. Зависимость логарифма удельной скорости растворения оксида марганца $\lg W$ от логарифма концентрации кислоты $\lg C$ для разных оксидов марганца: с добавками восстановителей — $\text{MnO}_2 + \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$ (1), $\text{MnO}_2 + \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4$ (2), без добавок восстановителей — $\text{MnO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4$ (3), $\text{Mn}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$ (4).

5.2. Изучение влияния добавок лимонной кислоты

5.2.1. Результаты экспериментального исследования кинетических закономерностей растворения оксида марганца (IV) в сернокислых растворах лимонной кислоты

Лимонная кислота существенно отличается от щавелевой кислоты тем, что ее температура разложения гораздо выше и ее можно использовать при более высоких температурах. Особенностью лимонной кислоты является:

1) возможность образования стабильных комплексных соединений с ионами $Mn(II)$,

2) образование прочных комплексных соединений при процессах окисления и восстановления и последующего образования комплексного соединения.

Влияние концентрации лимонной кислоты на удельную скорость растворения. На рис. 5.13 показаны кинетические кривые растворения MnO_2 в сернокислых растворах лимонной кислоты (H_3Cit) при постоянной концентрации серной кислоты ($0.2 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$).

Из данных рис. 5.13 видно, что оксид марганца (IV) полностью растворяется в лимонной кислоте, причем с увеличением концентрации цитрат-ионов доля растворенного оксида также увеличивается.

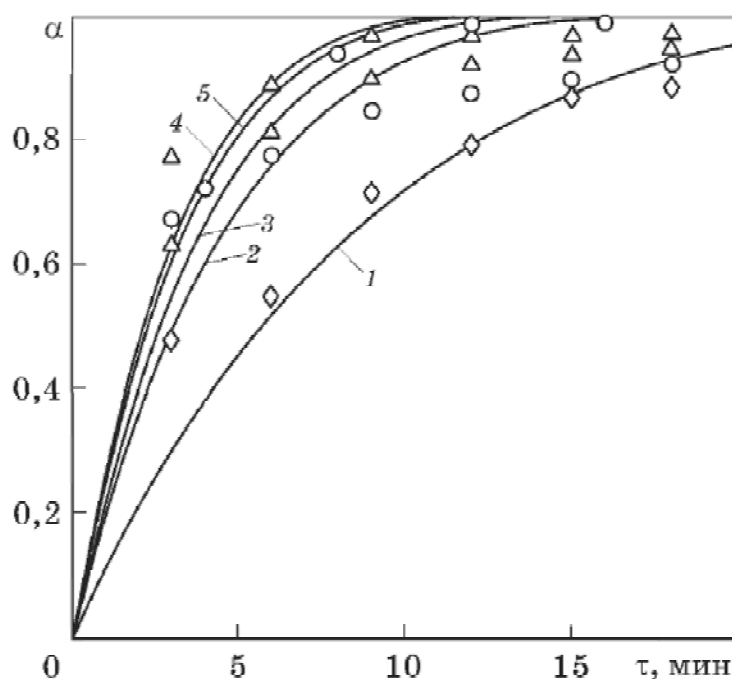


Рис. 5.13. Зависимость доли α растворенного оксида марганца (IV) от времени τ при $T = 353 \text{ K}$, $\omega = 600 \text{ мин}^{-1}$ в сернокислых растворах ($C(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0.2 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$) лимонной кислоты разных концентраций лимонной кислоты, $\text{моль}\cdot\text{л}^{-1}$: 0.2 (1), 0.4 (2), 0.6 (3), 0.8 (4), 1.0 (5). Точки — экспериментальные данные, линии — расчет по уравнению (3.33).

Для расчета порядка реакции по лимонной кислоте и расчета удельной скорости растворения использовали уравнение гетерогенной кинетики (3.33).

Расчет порядка реакции скорости растворения по лимонной кислоте производили в математическом пакете MathCad путем обработки полученных данных и перестраивали в координатах зависимости величины логарифма удельной скорости растворения $\lg W$ от логарифма концентрации лимонной кислоты $\lg C(\text{H}_3\text{Cit})$. Экспериментальные данные представлены на рис. 5.14. Данная зависимость имеет линейный вид, что позволяет находить порядок реакции n растворения в зависимости от концентрации лимонной кислоты.

Кинетические параметры растворения оксида марганца (IV) (удельная скорость растворения, порядок реакции процесса растворения оксида марганца (IV) по цитрат-ионам $n_{\text{Cit}^{3-}} = 0.6$) рассчитаны по уравнению (3.33).

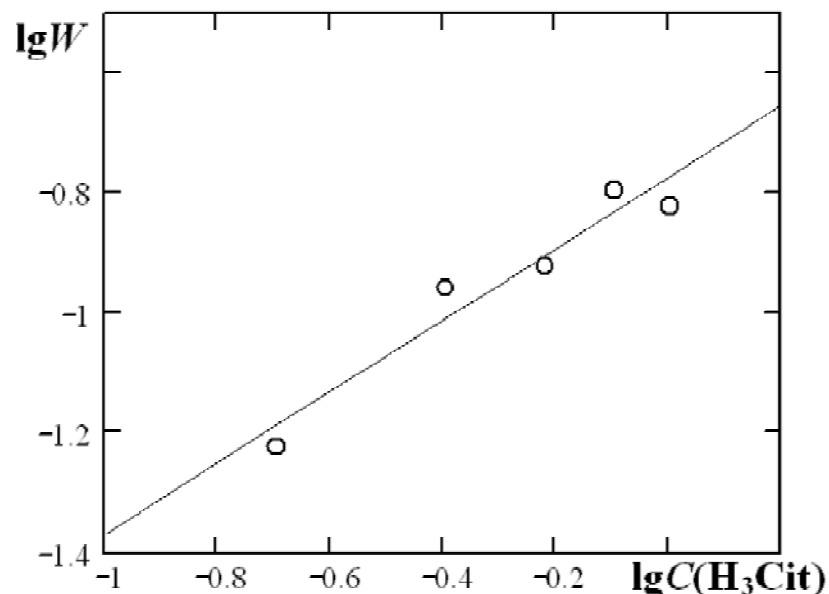


Рис. 5.14. Зависимость величины логарифма удельной скорости растворения $\lg W$ оксида марганца (IV) от логарифма концентрации лимонной кислоты $\lg C(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7)$, $T = 353 \text{ K}$ и $\text{pH} 2.01$. Точки — экспериментальные данные, линии — расчет по уравнению (5.36).

Эмпирическое уравнение зависимости удельной скорости растворения от концентрации ионов водорода и лимонной кислоты.

Установлено, что удельная скорость растворения оксида марганца (IV) возрастает с увеличением концентрации лимонной кислоты (рис. 5.14) и описывается эмпирическим уравнением вида:

$$W = W^0 \frac{[\text{H}^+]}{[\text{H}^+] + K_{a1}} \cdot \frac{[\text{H}_2\text{Cit}^-]}{[\text{H}_2\text{Cit}^-] + K_{a2}}, \quad (5.36)$$

где K_{a1} , K_{a2} — константы адсорбционного равновесия при адсорбции ионов водорода $[\text{H}^+]$ и дигидроцитрат-ионов $[\text{H}_2\text{Cit}^-]$ на поверхности оксида марганца (IV).

В общем виде эмпирическая зависимость удельной скорости растворения оксида марганца (IV) от концентрации лимонной кислоты $[\text{H}_3\text{Cit}]$ определяется эмпирическим уравнением:

$$W \approx W^0 [\text{H}_2\text{Cit}^-]^{0.6}, \quad (5.37)$$

где W — удельная скорость растворения, мин^{-1} ; W^0 — константа скорости растворения, мин^{-1} ; $[\text{H}_2\text{Cit}^-]$ — концентрация дигидроцитрат-ионов, $\text{моль}\cdot\text{л}^{-1}$.

В таблице 5.4 представлены рассчитанные значения удельной скорости растворения оксида марганца (IV) в сернокислых растворах лимонной кислоты из зависимости $\lg W - \lg C(\text{H}_3\text{Cit})$.

Таблица 5.4

**Кинетические параметры растворения MnO_2 в смеси H_3Cit и H_2SO_4
($C(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0.2 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$, $\text{pH } 1.5$, 353 K)**

$C(\text{H}_3\text{Cit}), \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$	0.20	0.40	0.60	0.80	1.00
$\tau_{0.5} \pm 0.5, \text{ мин.}$	4.9	3.0	3.1	2.4	2.7
$W \pm 0.05, \text{ мин}^{-1}$	0.17	0.27	0.27	0.34	0.30

Найдена экспериментальная зависимость логарифма удельной скорости растворения $\lg W$ оксида марганца (IV) от логарифма концентрации лимонной кислоты $\lg C(\text{H}_3\text{Cit})$, позволяющая проводить расчет удельной скорости растворения оксида марганца (IV) при заданной концентрации лимонной кислоты и концентрации серной кислоты равной $0.2 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$ [361]:

$$\lg W = -0.777 + 0.591 \cdot \lg[\text{H}_3\text{Cit}]. \quad (5.38)$$

Влияние значения величины pH раствора на удельную скорость растворения. На рис. 5.15 представлена зависимость логарифма удельной скорости растворения $\lg W$ от значения величины pH раствора совмещена с распределительной диаграммой водного раствора лимонной кислоты.

Из анализа приведенных на рис. 5.15 данных следует, что максимум удельной скорости W выщелачивания оксида марганца (IV) в сернокислых растворах лимонной кислоты находится при значении величины pH 2.4 ± 0.1 .

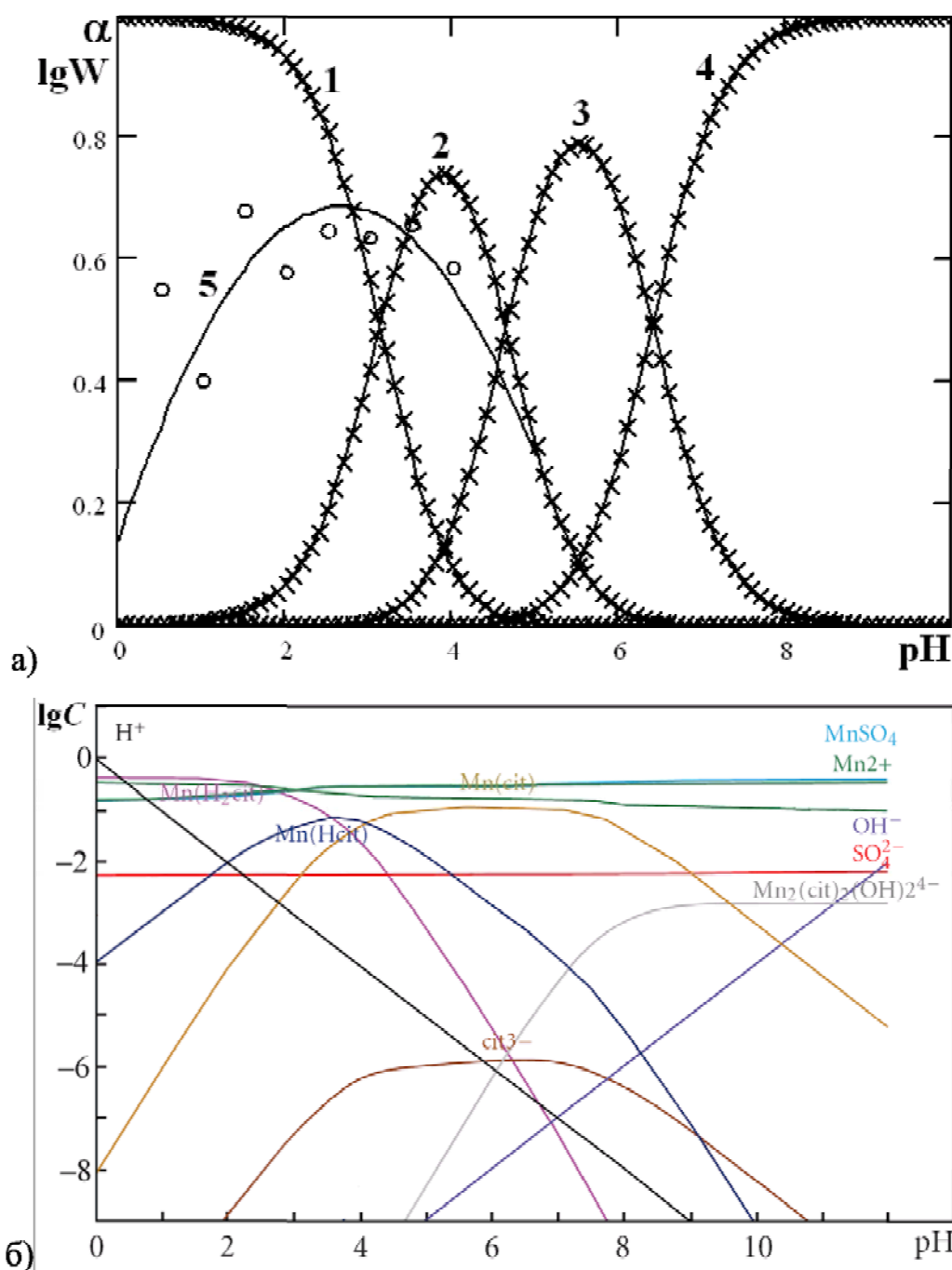


Рис. 5.15. а) Зависимость величины логарифма удельной скорости растворения $\lg W$ от значения величины pH раствора при растворении оксида марганца (IV) в лимонной кислоте ($[\text{H}_3\text{Cit}] = 0.1 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$, $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 0.2 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$, pH 2.0; $T = 353 \text{ К}$), совмещенная с распределительной диаграммой водного раствора H_3Cit (α — доля ионов в растворе): H_3Cit^0 (1), H_2Cit^- (2), HCit^{2-} (3), Cit^{3-} (4), точки (5) — экспериментальные данные, линия — расчет по уравнению (3.33). б) Зависимость логарифма концентрации ионов Mn(II) и его комплексных соединений с лимонной кислотой.

С целью поиска частицы, которая лимитирует процесс растворения в данном интервале значения величины рН раствора, была построена распределительная диаграмма зависимости относительной доли распределения разных форм ионов лимонной кислоты α от значения величины рН раствора (рис. 5.15.а) на основе данных по константам ионизации лимонной кислоты [362—370] (таблица 5.5) и распределительная диаграмма цитратных комплексных соединений ионов Mn(II) в растворе, содержащем MnSO₄ и H₃Cit (рис. 5.15.б). На рис. 5.15 отчетливо видно, как изменяется состав водного раствора лимонной кислоты в зависимости от концентрации ионов водорода (кривые 1—4).

Таблица 5.5

Значения констант диссоциации лимонной кислоты в водных растворах

Источник	pK_1	pK_2	pK_3	pK_4	Примеч.
[362]	2.94	4.14	5.82	16.00	—
[363]	3.13	4.76	6.40	11.00	Эксп.
[364]	3.128	4.761	6.396	16.00	Эксп.
[365]	3.13	4.76	6.40	—	—
[366, 367]	3.13	4.78	6.42	14	—
[368]	3.13	4.74	6.08	—	Эксп.
[369]	3.13	4.66	6.40	16.00	—
[370]	3.08	4.39	5.49	11—12	Эксп.

Состав водного раствора лимонной кислоты значительно зависит от значения величины рН раствора и от соотношения ступенчатых констант кислотности. Для лимонной кислоты преобладающей формой при значении величины рН 2.4 ± 0.1 является преимущественно ионы вида H₂Cit⁻ и Mn(H₂Cit)⁺ (рис. 5.15). Этот вывод можно сделать на основе данных потенциометрического титрования. Как следствие можно предположить, что от концентрации ионов H₂Cit⁻ на поверхности частиц оксида марганца (IV) будет зависеть и удельная скорость растворения.

Влияние температуры на удельную скорость растворения MnO_2 .

Изучение влияния температуры на процесс растворения оксида марганца (IV) вели при постоянных концентрациях раствора лимонной ($1.0 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$) и серной ($0.2 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$) кислоты, значение величины $pH 2.0 \pm 0.1$.

Результаты опытов выщелачивания марганца приведены в виде зависимости доли растворенного оксида марганца (IV) от продолжительности процесса при разных температурах представлены на рис. 5.16.

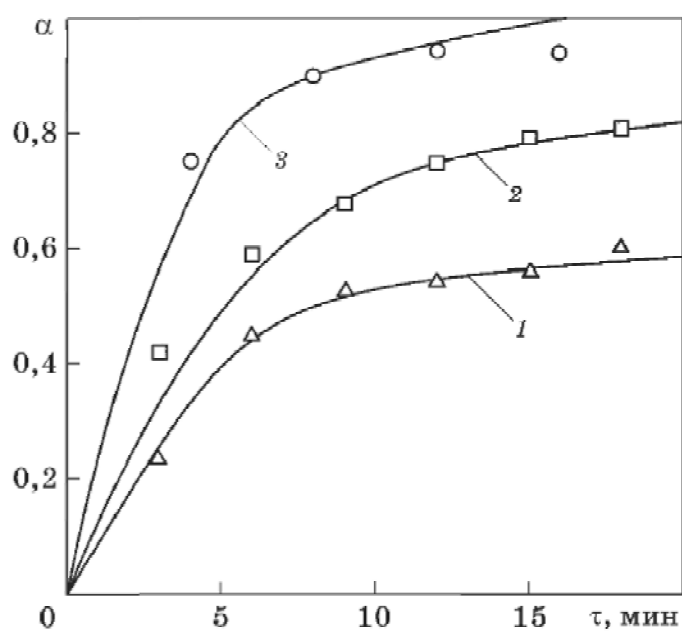


Рис. 5.16. Зависимость доли α растворенного оксида марганца (IV) от времени τ (точки — экспериментальные данные; линии — расчет по уравнению (3.33) при $pH 2.00$, $\omega = 500 \text{ мин}^{-1}$, $C(H_3Cit) = 0.1 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$, $C(H_2SO_4) = 0.2 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ и температуре T , К: 1 — 313, 2 — 333, 3 — 353.

Полученные результаты растворения в координатах α — τ перестраивали в виде зависимости величины логарифма удельной скорости растворения $\lg W$ от величины обратной температуре $1/T$ (рис. 5.17).

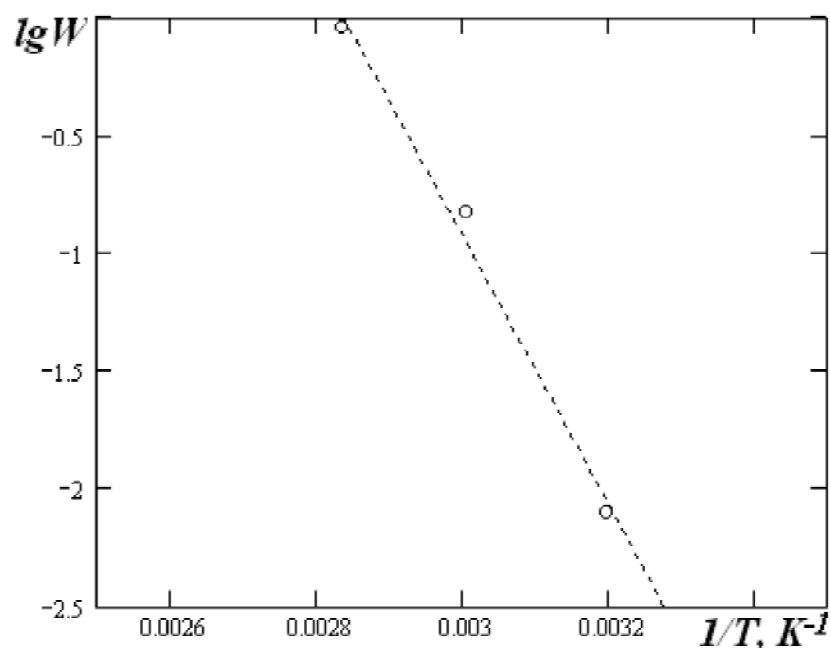


Рис. 5.17. Зависимость логарифма удельной скорости растворения MnO_2 $\lg W$ от величины обратной температуре $1/T$ в растворе лимонной кислоты $C(\text{H}_3\text{Cit}) = 1.00 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$, $C(\text{H}_2\text{SO}_2) = 0.2 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$, $\text{pH } 2.00$, $\omega = 500 \text{ мин}^{-1}$ и температурах: 1 — 313 К; 2 — 333 К; 3 — 353 К. Точки — экспериментальные данные, линии — расчет по уравнению Аррениуса (5.6).

Зависимость логарифма удельной скорости растворения $\lg W$ оксида марганца (IV) от величины обратной температуры $1/T$ при постоянной концентрации лимонной кислоты описывается уравнением Аррениуса. Теоретические и экспериментальные данные для исследованного температурного интервала показывают, что энергия активации зависит от температуры. Энергия активации E_a процесса, рассчитанная по уравнению Аррениуса из зависимости логарифма удельной скорости растворения $\lg W$ от $1/T$ составила $47 \pm 2 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$. Найденное значение эффективной энергии активации присутствующей лимонной кислоты меньше найденной энергии активации растворения в серной кислоте, что указывает на увеличение удельной скорости растворения.

Учитывая распределение ионов лимонной кислоты в водном растворе и зависимости удельной скорости растворения оксида марганца (IV) в

сернокислых растворах лимонной кислоты при тех же значениях величины рН раствора найдена эмпирическая зависимость, которая описывается эмпирическим уравнением вида (5.39):

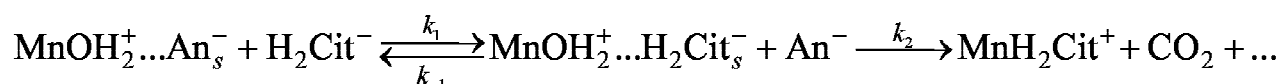
$$W = W^0 \frac{[H^+]}{[H^+] + K_{a1}} \frac{[H_2Cit^-]}{[H_2Cit^-] + K_{a2}} \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right), \quad (5.39)$$

где W — удельная скорость растворения, мин⁻¹; W^0 — постоянная скорости растворения; $[H^+]$ — концентрация ионов водорода, моль·л⁻¹; $[H_2Cit^-]$ — концентрация цитрат-ионов, моль·л⁻¹; K_{a1} и K_{a2} — константы адсорбционных равновесий для оксида марганца (IV) при растворении в лимонной кислоте; E_a — энергия активации, кДж·моль⁻¹; R — универсальная газовая постоянная, равная 8.314 кДж·моль⁻¹·К⁻¹; T — температура, К.

Оптимальные параметры растворения оксида марганца (IV): раствор серной кислоты концентрацией 0.2 моль·л⁻¹, содержащий лимонную кислоту концентрацией 0.8 моль·л⁻¹, рН 2.4±0.1 и 353 К.

5.2.2. Моделирование механизм взаимодействия оксида марганца (IV) с сернокислым раствором лимонной кислоты

При анализе полученных данных установили, что концентрация поверхностных соединений вида $MnOH_2^+ \dots An_s^-$ на поверхности оксида марганца на порядок выше концентрации поверхностных соединений вида $MnOH_{2,s}^+$, в связи с этим активными центрами растворения в основном являются поверхностные комплексы $MnOH_2^+ \dots An_s^-$, в которых в присутствии ионов лимонной кислоты происходит частичное замещение аниона фона цитрат-ионами. Процесс растворения оксида марганца (IV) в присутствии лимонной кислоты можно представить схемой:



Используя метод кинетического анализа, предложенного Боденштейном и Семеновым [258], можно записать:

$$\frac{d\theta_0}{d\tau} = k_{-1}\theta_1[\text{An}^-] - k_1\theta_0[\text{H}_2\text{Cit}^-] \approx 0, \quad (5.40)$$

$$\frac{d\theta_1}{d\tau} = k_1\theta_0[\text{H}_2\text{Cit}^-] - \theta_1(k_{-1}[\text{An}^-] + k_2) \approx 0, \quad (5.41)$$

где θ_0 , θ_1 — степени заполнения поверхности оксида марганца (IV) комплексами вида соответственно $\text{MnOH}_2^+\dots\text{An}_s^-$ и $\text{MnOH}_2^+\dots\text{H}_2\text{Cit}_s^-$.

Полагая, что $\theta = \theta_1 + \theta_0$ и $W = k_2\theta_1$, и решая совместно уравнения (5.40) и (5.41), получим значения θ_1 и W :

$$\theta_1 = \frac{\theta_0 k_1 [\text{H}_2\text{Cit}^-]}{k_{-1} [\text{An}^-] + k_2} = \frac{\theta_0 [\text{H}_2\text{Cit}^-]}{[\text{H}_2\text{Cit}^-] + (k_{-1} [\text{An}^-] + k_2) / k_1}, \quad (5.42)$$

Полученные закономерности позволяют вывести теоретическое уравнение зависимости удельной скорости от концентрации:

$$W = \frac{k_2 \theta_0 [\text{H}_2\text{Cit}^-]}{[\text{H}_2\text{Cit}^-] + (k_{-1} [\text{An}^-] + k_2) / k_1}. \quad (5.43)$$

Найденное уравнение соответствует эмпирическому уравнению (5.39).

Теоретическое уравнение (5.43) позволяет объяснить экспериментальные данные по адсорбции комплексных ионов и кинетических данных.

Заполнение поверхности оксида марганца (IV) комплексами вида $\text{MnOH}_2^+\dots\text{An}_s^-$ и $\text{MnOH}_2^+\dots\text{H}_2\text{Cit}_s^-$ достаточно описывается изотермой Ленгмюра:

$$\theta = \frac{[\text{H}^+]}{[\text{H}^+] + K_a}, \quad (5.44)$$

где $[\text{H}^+]$ — концентрация ионов водорода в растворе, моль·л⁻¹; K_a — константа адсорбционного равновесия, зависящая от природы оксида.

Увеличение удельной скорости растворения связано с восстановлением оксида марганца (IV) лимонной кислотой до ионов Mn^{2+} , которые являются

центрами растворения. Окисление лимонной кислоты согласно литературным и нашим данным определяется циклом Кребса (рис. 5.18).

Согласно представленной схеме цикла Кребса при окислении лимонной кислоты образуется большое количество промежуточных соединений (*цис*-аконитат, изоцитрат, α -кетоглутарат, сукцинил-КоА и др.).

Результаты изучения совместного влияния щавелевой и лимонной кислоты на удельную скорость растворения. Из анализа экспериментальных данных по влиянию серной, щавелевой и лимонной кислот представленных на рис. 5.19 следует, что смесь щавелевой и лимонной кислоты при значении величины рН 1—2 является эффективным раствором позволяющим резко повысить удельную скорость растворения и рекомендовать полученную смесь для разработки оптимальных режимов выщелачивания оксида марганца (IV).

Лимонную кислоту необходимо добавлять к щавелевой кислоте чтобы сдвинуть равновесие в сторону образования комплексов ионов $Mn(II)$ с цитрат-ионами. При длительном выдерживании концентрация щавелевой кислоты уменьшается, так как происходит автокаталитический процесс распада щавелевой кислоты.

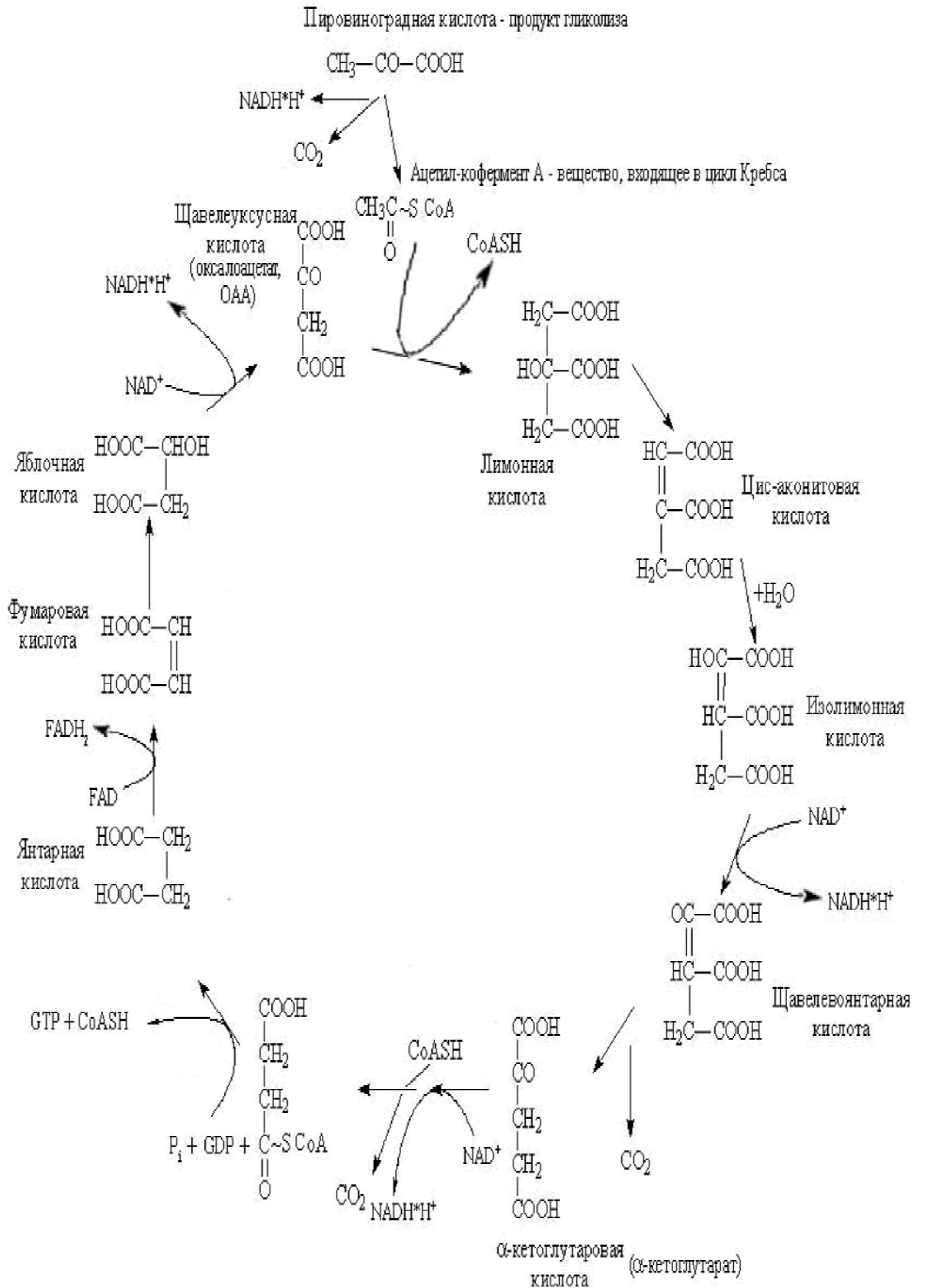


Рис. 5.18. Цикл Кребса (цикл трикарбоновых кислот) [371].

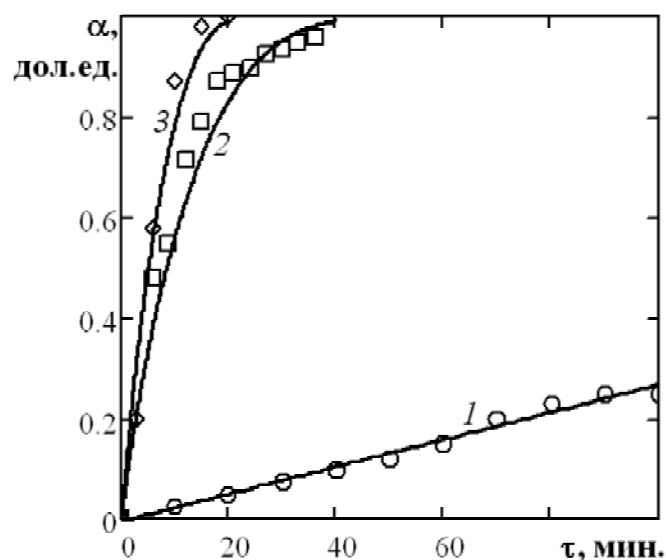


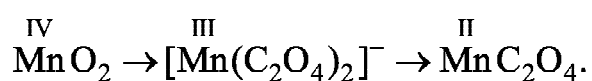
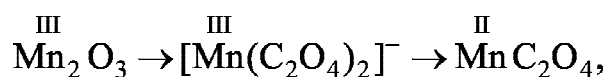
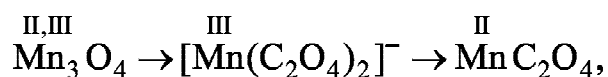
Рис. 5.19. Зависимость доли растворенного оксида марганца (IV) от времени при его растворении в разных электролитах ($T = 353 \text{ K}$):
 1 — $10.01 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$, 2 — $0.8 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \text{ H}_3\text{Cit} + 0.2 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$,
 3 — $0.04 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \text{ H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 0.2 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$.

Выводы по главе 5

1. На основании изучения экспериментальных данных по влиянию добавок восстановителей (щавелевой и лимонной кислот) на удельную скорость растворения оксида марганца (IV) в растворах серной кислоты (постоянной концентрации) найдено, что доля растворенного оксида и удельная скорость растворения увеличиваются с ростом температуры и концентрации восстановителя — органических кислот.
2. Определены оптимальные условия проведения процессов растворения серноокислыми растворами, содержащими:
 - 1) щавелевую кислоту (соотношение концентраций ионов Mn^{2+} и щавелевой кислоты 1 : 5 при $C(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0.2 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$, $\text{pH } 1.6 \pm 0.2$, температура 353 K);
 - 2) и лимонную кислоту (соотношение концентраций ионов Mn^{2+} и лимонной кислоты 1 : 1 при $C(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0.2 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$, $C(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7) = 0.8 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$, $\text{pH } 2.4 \pm 0.1$, температура 353 K).

Установлено, что с увеличением концентрации щавелевой и лимонной кислот удельные скорости растворения оксида марганца (IV) возрастает.

3. Рассчитаны основные кинетические параметры растворения оксида марганца (IV) в сернокислых растворах щавелевой ($E_a = 80 \pm 2$ кДж·моль⁻¹; $n = 0.9$) и лимонной ($E_a = 47 \pm 2$ кДж·моль⁻¹; $n = 0.6$) кислот.
4. На основе изучения электрохимических особенностей анодного и катодного растворения оксида марганца (IV) в сульфатных растворах, содержащих щавелевую кислоту разных концентраций, предложен параллельно-последовательный механизм электрохимического окисления щавелевой кислоты.
5. Изучены адсорбционные закономерности щавелевой кислоты и ионов водорода на поверхности оксида марганца (IV), которые показали, что кривые адсорбции ионов водорода и щавелевой кислоты представляют собой классические изотермы Ленгмюра.
6. Кинетические, электрохимические и спектральные исследования позволили предложить механизм влияния щавелевой кислоты на процесс растворения оксидов марганца, основными этапами которого является адсорбция щавелевой кислоты с образованием оксалатных комплексов на поверхности оксида с последующим переходом их в раствор. Поэтапное восстановление оксидов марганца, можно описать согласно приведенным схемам:



7. Из анализа данных по анодным и катодным поляризационным кривым следует, что величина тока описываются эмпирическими уравнениями вида:

$$I_+ = k_+ \left[\frac{[H^+]}{[H^+] + K_{a1}} \right] \left[\frac{[HOx^-]}{[HOx^-] + K_{a2}} \right] \exp \left[\frac{\beta_1 z_1 F E_{ct}}{2RT} \right] \exp \left(-\frac{E_a}{RT} \right),$$

$$I_- = k_- \left[\frac{[H^+]}{[H^+] + K_{a1}} \right] \left[\frac{[HOx^-]}{[HOx^-] + K_{a2}} \right]^{-0.5} \exp \left[\frac{(1 - \beta_2) z_2 F E_{ct}}{RT} \right].$$

Основные выводы

1. Определен оптимальный режим проведения процесса растворения оксида марганца (IV) на основе анализа систем:
 - а) оксиды марганца + щавелевая, лимонная и серная кислоты;
 - б) оксиды марганца + щавелевая и серная кислоты (Пат. №2431690 РФ);
 - в) оксиды марганца + лимонная и серная кислоты.
2. Предложены механизмы растворения оксидов марганца на основе моделирования кинетических процессов растворения, изученных кислотно-основных, адсорбционных и электрохимических свойств оксидных фаз, основанные на восстановлении оксидов марганца органическими кислотами (щавелевой и лимонной кислотой).
3. Установлены максимумы скоростей растворения оксидов марганца, при которых происходит образование протонированных комплексов ионов марганца с щавелевой и лимонной кислотой, соответствующие максимальным потенциалам восстановления.
4. На основе экспериментальных результатов установлены особенности взаимодействия оксидов марганца с растворами электролитов:
 - а) между стехиометрическим составом оксидной фазы и скоростью растворения — $\lg W = 0.298 - 0.894 \cdot x$;
 - б) между величиной pH точки нулевого заряда и $\lg W$ — $\lg W = \text{const} + 0.4 \cdot \text{pH}_{\text{тнз}}$;
 - в) между приведенной свободной энергией Гиббса образования оксидов марганца из простых веществ и составом (x):
 $\Delta G_f^\circ (\text{MnO}_x / x) = -496.377 + 132.678 \cdot x \text{ кДж} / (\text{г} - \text{ат.О})$;
 - г) зависимость электродного потенциала на границе оксид/электролит определяется уравнением:

$$E = -1.340 + 0.687 \cdot \frac{x^2 - 0.211 \cdot x}{x - 1} - \frac{0.059 \cdot x}{x - 1} \cdot \text{pH} - \frac{0.029}{x - 1} \cdot \lg[\text{Mn}^{2+}].$$

5. Доказано наличие двух механизмов взаимодействия оксидов марганца с растворами серной кислоты разных концентраций:
- а) неполное растворение (при $C(\text{H}_2\text{SO}_4) < 5 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$) — с увеличением концентрации серной кислоты при котором наблюдается уменьшение скорости растворения;
 - б) полное растворение наблюдается при $C(\text{H}_2\text{SO}_4) > 5 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$ — скорость растворения увеличивается с ростом концентрации серной кислоты.
6. Установлено, что скорость растворения оксидов в растворах серной кислоты уменьшается в ряду $\text{MnO} > \text{Mn}_3\text{O}_4 > \text{Mn}_2\text{O}_3 > \text{MnO}_2$, определяется градиентом концентрации ионов водорода и скачком потенциала на границе оксид/электролит.

Список литературы

1. Третьяков Ю.Д. Химия нестехиометрических оксидов. М.: МГУ, 1974. 364 с.
2. Роде Е.Я. Кислородные соединения марганца. М.: Изд-во АН СССР, 1952. 400 с.
3. Алексеевский Е.В. Активная двуокись марганца. Л.: ОНТИ, 1937. 768 с.
4. Окислы марганца / Под ред. Н.В. Лазарева и Э.Н. Левиной. Л.: Изд-во медицинской литературы, 1962. 176 с.
5. Неорганическая химия: в 3 т. Т. 3. Кн. 1.: Химия переходных элементов. / под ред. Ю.Д. Третьякова. М.: Академия, 2007. 352 с.
6. Современная кристаллография (в четырех томах). Т. 2. Структура кристаллов. / Б.К. Вайнштейн, В.М. Фридкин, В.Л. Индебом. М.: Наука, 1979. 360 с.
7. Кондрашов Ю.Д. Структура модификаций двуокиси марганца: автореф. дисс. М.: ГИПХ, 1949. 16 с.
8. Gmelin Leopold. Gmelin Handbuch der inorganic and anorganischen chemie. System № 56: Mn Manganese, A2: Natural occurrence. Minerals (Native metal, solid solution, silicide, and oxyhalogenides. Oxides of type MO). / Auth. Bärbel Sarbas, Wolfgang Töpper, 1993. 180 p.
9. Физико-химические свойства окислов. Справочник. / Г.В. Самсонов, А.Л. Борисова, Т.Г. Жидкова и др. М.: Metallurg, 1978. 472 с.
10. Gmelin Leopold. Gmelin Handbuch der inorganic and anorganischen chemie. System № 56: Mn Manganese, Title C1: Verbindungen (Hydride. Oxide. Oxihydrate. Hydroxide). / Haupted. Edithschleitzer — Steinkopf, 1973. 423 p.
11. Gmelin Leopold. Gmelin Handbook of inorganic and anorganometallic chemistry. System № 56: Mn Manganese, A4: Minerals (Oxides of type

- M_2O_3 / В. Sarbas. Ed. W. Toepper. Berlin etc.: Springer—Verl., 1994. 220 p.
- 12.** Бетехтин А.Г. Курс минералогии. / А.Г. Бетехтин. М.: Ун-т кн. дом, 2008. 735 с.
- 13.** Справочник химика: в 6 т. Том 1. Общие сведения. Строение вещества. Свойства важнейших веществ. Лабораторная техника / Редкол.: Б.П. Никольский (гл. ред.) и др. 2-е изд., перераб. и доп. М.-Л.: Химия, 1963. 1072 с.
- 14.** Салли А. Марганец. М.: ГНТИ, 1959. 250 с.
- 15.** Gmelin Leopold. Gmelin Handbook of inorganic and anorganometallic chemistry. System № 56: Mn Manganese, A3a: Minerals (Oxides of type M_3O_4 / R. Ditz: Ed. W. Toepper. Berlin etc.: Springer—Verl., 1995. 210 p.
- 16.** Фотиев А.А. Физико-химические основы переработки ванадийсодержащих концентратов с добавками пиролюзита / А.А. Фотиев, Л.Л. Сурат, В.А. Козлов. Екатеринбург: УрО РАН, 1994. 131 с.
- 17.** Пенкаля Т. Очерки кристаллохимии. Пер. с польского / Под ред. В.А. Франк-Каменецкого. Л.: Химия, 1974. 496 с.
- 18.** Ормонт Б.Ф. Структуры неорганических веществ. М.-Л.: Гостехиздат, 1950. 968 с.
- 19.** Кребс Г. Основы кристаллохимии неорганических соединений. М.: Мир, 1971. 304 с.
- 20.** Справочник по рентгеноструктурному анализу. / Под ред. А.И. Китайгородского. М.: Гостехиздат, 1940. 326 с.
- 21.** Gmelin Leopold. Gmelin Handbuch der anorganischen Chemie. System № 56: Mn Manganese, A5b1: Minerals (MO_2 — Type tunnel oxides) / Bärbel Sarbas, 1996. 250 p.
- 22.** Кондрашов Ю.Д., Заславский А.И. Структура модификаций двуокиси марганца // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1951. Т. 15. С. 179—184.

- 23.**Gmelin Leopold. Gmelin Handbuch der anorganischen Chemie. System № 56: Mn. Manganese, A5a: Minerals (Oxides of type MO_2 . Chain structures) / Reiner Ditz [et al.]: Ed. W. Töpper. Berlin etc.: Springer—Verl., 1997. XIII, 190 p.
- 24.**Уэллс А. Структурная неорганическая химия: В 3-х т. Т. 2. / Пер. с англ. М.: Мир, 1987. 696 с.
- 25.**Ерейская Г.П., Кирсанова А.И., Таланов В.М., Аминов Т.Г. Методы синтеза твердых веществ. Новочеркасск: Новочеркасский политехнический ин-т, 2005. 134 с.
- 26.**Gmelin Leopold. Gmelin Handbook of inorganic and organometallic chemistry. System № 56: Mn Manganese, A3b1: Minerals (Oxides of type M_3O_4) / R. Ditz: Ed. W. Töpper. Berlin etc.: Springer—Verl., 1994. 271 p.
- 27.**Роде Е.Я., Берг Л.Г., Николаева А.В. Термография: кривые нагревания и охлаждения. М.: АН СССР, 1944. 176 с.
- 28.**Бокий Г.Б. Кристаллохимия. 3-е изд. М.: Наука, 1971. 400 с.
- 29.**Земан И. Кристаллохимия. М.: Мир, 1969. 156 с.
- 30.**Китайгородский А.И. Рентгеноструктурный анализ мелкокристаллических и аморфных тел. М.-Л.: ГИТТЛ, 1952. 588 с.
- 31.**Glemser O. Über eine neue Modifikation des Mangandioxyds. // Berichte deutschen chemischen Gesellschaft, 1939. V. 72. P. 1879—1881.
- 32.**Delano P. Classification of manganese dioxides. // Industrial and Engineering Chemistry, 1950. V. 42, № 3. P. 523—527.
- 33.**Butler G., Thirck H. Structural properties of some synthetically prepared manganese dioxides. // J. Electrochem. Soc., 1953. V. 100, № 7. P. 297—301.
- 34.**Комплексная переработка карбонатного марганцевого сырья: химия и технология: монография / В.П. Чернобровин, В.Г. Мизин, Т.П. Сирина, В.Я. Дашевский. Челябинск: Изд. центр ЮУрГУ, 2009. 294 с.

35. McKenzie R.M. Manganese oxides and hydroxides. Minerals in soil environment. // Soil Science Society of America, Madison, WI, USA, 1979. P. 439—465.
36. Albering J.H. Structural chemistry of manganese dioxide and related compounds. In: Besenhard JO (ed) Handbook of battery materials. VCH, Weinheim, 1999. P. 85—112.
37. Feng Q, Kanoh H., Ooi K. Manganese oxide porous crystals. // Journal of Materials Chemistry, 1999. V. 9. P. 319—333.
38. Rüetschi P. The electrochemistry of MnO₂. In: Kozawa A., Brodd R.J. (eds) Manganese dioxide symposium, V. 1. Union Carbide Corporation, Cleveland, OH, USA, 1975. P. 12—46.
39. Bell G.S., Huber R. On the cathodic reduction of manganese dioxide in alkaline electrolyte. // J. Electrochem. Soc., 1964. V. 111. P. 1—6.
40. McBreen J. The electrochemistry of β -MnO₂ and γ -MnO₂ in alkaline electrolyte. // Electrochimica Acta, 1975. V.20, № 3. P. 221—225.
41. Карякин Ю.В., Ангелов И.И. Чистые химические вещества. 4-е изд, пер. и доп. М.: Химия, 1974. 408 с.
42. Gibot P., Laffont L. Hydrophilic and hydrophobic nano-sized Mn₃O₄ particles. // Journal of Solid State Chemistry, 2007. V.180, № 2. P. 695—701.
43. Laffont L., Gibot P. High resolution electron energy loss spectroscopy of manganese oxides: Application to Mn₃O₄ nanoparticles. // Materials Characterization, 2010. V. 61, № 11. P. 1268—1273.
44. Лаврухина А.К., Юкина Л.В. Аналитическая химия марганца. М.: Наука, 1974. 220 с.
45. Chen Zhiwen, Zhang Shuyuan, Tan Shun, Li Fanqing, Wang Jian, Jin Sizhao, Zhang Yuheng. Preparation and electron spin resonance effect of nanometer-sized Mn₂O₃. // J. of Crystal Growth, 1997. V. 180, № 2. P. 280—283.

46. Tsang C., Kim J., Manthiram A. Synthesis of Manganese Oxides by Reduction of KMnO_4 with KBH_4 in Aqueous Solutions. // *Journal of Solid State Chemistry*, 1998. V. 137, № 1. P. 28—32.
47. He W.L., Zhang Y.C., Zhang X.X., Wang H., Yan H. Low temperature preparation of nanocrystalline Mn_2O_3 via ethanol-thermal reduction of MnO_2 . // *Journal of Crystal Growth*, 2003. V. 252, № 1-3. P. 285—288.
48. Руководство неорганическому синтезу: В 6-ти т. Т. 5: Пер. с нем. / Под ред. Г. Брауэра. М.: Мир, 1985. 360 с.
49. Jun Dong, Li-jia Zhang, Hui Liu, Cheng-shuai Liu, Yuan-xue Gao, Li-na Sun. The oxidative degradation of 2-mercapto-benzothiazole by different manganese dioxides. // *Fresenius Environmental Bulletin*, 2010. V. 19, № 8a. P. 1615—1622.
50. Wang X., Li Y.D. Rational synthesis of $\alpha\text{-MnO}_2$ single-crystal nanorods. // *Chem. Commun.*, 2002. № 7. P. 764—765.
51. Wang X., Li Y.D. Synthesis and formation mechanism of manganese dioxide nanowires/nanorods. // *J. Chem. Eur.*, 2003. № 9. P. 300—306.
52. Bin Dong, Tong Xue, Cai-Ling Xu, Hu-Lin Li. Electrodeposition of mesoporous manganese dioxide films from lyotropic liquid crystalline phases. // *Microporous and Mesoporous Materials*, 2008. V. 112, № 1-3. P. 627—631.
53. Adelhkani H., Ghaemi M., Jafari S.M. Novel Nanostructured MnO_2 Prepared by Pulse Electrodeposition: Characterization and Electrokinetics. // *Journal of Materials Sciences and Technology*, 2008. V. 24, № 6. P. 857—862.
54. Shu-Lei Chou, Jia-Zhao Wang, Sau-Yen Chew, Hua-Kun Liu, Shi-Xue Dou. Electrodeposition of MnO_2 nanowires on carbon nanotube paper as free-standing, flexible electrode for supercapacitors. // *Electrochemistry Communications*, 2008. V. 10, № 11. P. 1724—1727.

- 55.**Ke-Qiang Ding. Cyclic Voltammetrically-prepared MnO₂ Coated on an ITO Glass Substrate. // Journal of the Chinese Chemical Society, 2009. V. 56. P. 175—181.
- 56.**Ke-Qiang Ding. Cyclic Voltammetrically Prepared Copper-Decorated MnO₂ and its Electrocatalysis for Oxygen Reduction Reaction (ORR). // Int. J. Electrochem. Sci., 2010. V. 5. P. 72—87.
- 57.**Huo Yuqiu, Zhou Hongcheng. Cathodic Potentiostatic Electrodeposition and Capacitance Characterization of Manganese Dioxide Film. // 2010 International Conference on Nanotechnology and Biosensors IPCBEE, 2011. V. 2. P. 130—133.
- 58.**Yaohui Wang, Hao Liu, Xueliang Sun, Igor Zhitomirsky. Manganese dioxide-carbon nanotube nanocomposites for electrodes of electrochemical supercapacitors. // Scripta Materialia, 2009. V. 61, № 11. P. 1079—1082.
- 59.**Fei Teng, Sunand Santhanagopalan, Dennis Desheng Meng. Microstructure control of MnO₂/CNT hybrids under in-situ hydrothermal conditions. // Solid State Sciences, 2010. V. 12, № 9. P. 1677—1682.
- 60.**Shalini Rodrigues, Shukla A.K., Munichandraiah N. A cyclic voltammetric study of the kinetics and mechanism of electrodeposition of manganese dioxide. // Journal of Applied Electrochemistry, 1998. V. 28, № 11. P. 1235—1241.
- 61.**Feng Q., Yanagisawa K., Yamasaki N. Transformation of manganese oxides from layered structures to tunnel structures. // Journal of the Chemical Society, Chemical Communications, 1996. № 14. P. 1607—1608.
- 62.**Ching S., Petrovay D.J., Jorgensen M.L., Suib S.L. Sol-Gel Synthesis of Layered Birnessite-Type Manganese Oxides. // Inorganic Chemistry, 1997. V. 36, № 5. P. 883—890.
- 63.**Казенас Е.К., Цветков Ю.В. Испарение оксидов. М.: Наука, 1997. 543 с.
- 64.**Химическая технология неорганических веществ. В 2 кн. Кн. 2. / Под ред. Т.Г. Ахметова. М.: Высшая школа, 2002. 533 с.

65. Dixon D., Anderson N., Bolto B., Chiswell B., Sly L., Hurse T., Craig K. The Removal of Manganese from Drinking Waters. Research Report № 26. CRC for Water Quality and Treatment, 2006. 168 p.
66. Горичев И.Г., Коньков С.А., Батраков В.В. Определение констант кислотно-основного равновесия на границе оксид/раствор методом потенциометрического титрования. // Электрохимия, 1993. Т. 29. № 3. С. 310—314.
67. Горичев А.И. Стимулирование процессов растворения оксидов железа в кислых средах: дис. ... канд. хим. наук: 02.00.01 / Горичев Александр Игоревич. — М., 2000. 320 с.
68. Горичев И.Г. Кинетика и механизмы растворения оксидов 3d-металлов в кислых средах: дис. ... д-ра. хим. наук: 02.00.04 / Горичев Игорь Георгиевич. — М., 2000. 460 с.
69. Healy T.W., Herring A.P., Fuerstenau D.W. The effect of crystal structure on the surface properties of a series of manganese dioxides. // J. Colloid Interface Sci., 1966. V. 21, № 4. P. 435—444.
70. McKenzie R.M. The surface charge on manganese dioxides. // Australian Journal of Soil Research, 1981. V. 19, N 1. P. 41—50.
71. Sposito G. Characterization of particle surface charge. In: Buffle J., van Leeuwen, editors. Environmental particles. Chelsea, MI: Lewis Publ., 1992. V. 1. P. 291—314.
72. Stumm W., Morgan J.J. Aquatic chemistry: in introduction emphasising chemical equilibria in natural waters. John Wiley and Sons, New York, 1981. 780 p.
73. Bernard S., Chazal Ph., Mazet M. Removal of organic compounds by adsorption on pyrolusite (β - MnO_2). // Water Research, 1977. V. 31, № 5. P. 1216—1222.
74. Mellor J.W. A comprehensive treatise on inorganic and theoretical chemistry, 1932. V. 12. P. 231—259.

75. Weaver R.M., Hochella M.F., Ilton E.S. Dynamic processes occurring at the $\text{Cr}^{\text{III}}_{\text{-aq}}$ -manganite ($\gamma\text{-MnOOH}$) interface: Simultaneous adsorption, microprecipitation, oxidation/reduction, and dissolution. // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2002. V. 66, № 23. P. 4119—4132.
76. Tipping E., Heaton M.J. The adsorption of aquatic humic substances by two oxides of manganese. // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1983. V. 47, № 8. P. 1393—1397.
77. White D.A., Asfar-Siddique A. Removal of manganese and iron from drinking water using hydrous manganese dioxide. // *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 1997. V. 15, № 6. P. 1133—1145.
78. Бекренев А.В., Пяртман А.К., Холодкевич С.В. Кислотно-основные свойства сорбентов на основе гидратированного диоксида марганца. // *Журн. неорг. химии*, 1995. Т. 40, № 6. С. 943—947.
79. Murray J.W. Surface chemistry of hydrous manganese dioxide. // *J. Colloid Interf. Sci.*, 1974. V. 46, № 3. P. 357—371.
80. Carla Calderón Rosas. Synthesis and application of manganese dioxide coated magnetite for removal of metal ions from aqueous solutions: Dissertation doctors der ingenieurwissenschaften. Karlsruhe, 2010. 146 p.
81. Kawashima M., Tainaka Y., Hori T., Koyama M., Takamatsu T. Phosphate adsorption onto hydrous manganese (IV) oxide in the presence of divalent cations. // *Water Research*, 1986. V. 20, № 4. P. 471—475.
82. Muhammad Iqbal Zaman, Syed Mustafa, Sadullah Khan, Baoshan Xing. Effect of phosphate complexation on Cd^{2+} sorption by manganese dioxide ($\beta\text{-MnO}_2$). // *Journal of Colloid and Interface Science*, 2009. V. 330, № 1. P. 9—19.
83. Posselt H.S., Anderson F.J., Weber W.J. Cation sorption of colloidal hydrous manganese dioxide. // *Environ. Sci. Technol.*, 1968. V. 2. P. 1087—1093.

- 84.**Gadde R.R., Laitinen H.A. Studies of heavy metal adsorption by hydrous iron and manganese oxides. // *Anal. Chem.*, 1974. V. 46, № 13. P. 2022—2026.
- 85.**Murray J.W. The interaction of metal ions at the manganese dioxide-solution interface. // *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1975. V. 39, № 4. P. 505—519.
- 86.**Tonkin J.W., Balistrieri L.S., Murray J.W. Modeling sorption of divalent metal cations on hydrous manganese oxide using the diffuse double layer model. // *Appl. Geochem.*, 2004. V. 19, № 1. P. 29—53.
- 87.**Post J.E., Veblen D.R. Crystal-structure determinations of synthetic sodium, magnesium, and potassium birnessite using TEM and the Rietveld method. // *Am. Mineral.*, 1990. V. 75, № 5-6. P. 477—489.
- 88.**Xuan Li B.S. M.S. In situ chemical oxidation schemes for the remediation of ground and soils contaminated by chlorinated solvents: diss. ... doc. Philosophy science: GEOL 534, 522. — Ohio State University, Geological Sciences, 2002. 194 p.
- 89.**Morgan J.J., Stumm W. Colloid-chemical properties of manganese dioxide. // *Journal of Colloid Science*, 1964. V. 19, № 4. P. 347—359.
- 90.**Faure G. Principles and Applications of Geochemistry, 2nd edition, Prentice Hall. Press, NJ, 1998. 219 p.
- 91.**Ardizzone S., Trasatti S. Interfacial properties of oxides with technological impact in electrochemistry. // *Advances in Colloid and Interface Sci.*, 1996. V. 64, № 8. P. 173—251.
- 92.**Jun Dong, Li-jia Zhang, Hui Liu, Cheng-shuai Liu, Yuan-xue Gao, Li-na Sun. The oxidative degradation of 2-mercaptobenzothiazole by different manganese dioxides. // *Fresenius Environmental Bulletin*, 2010. V. 19, № 8a. P. 1615—1622.
- 93.**Scott M.J. Kinetics of adsorption and redox processes on iron and manganese oxides: reactions of As(III) and Se(IV) at goethite and birnessite surfaces. *Calif. Inst. Technol., Environ. Qual. Lab. Rep.*, 1991. 262 p.

94. Durmus Z., Tomas M., Baykal A., Kavas H., Gürkaynak A.T., Toprak M.S. The effect of neutralizing agent on the synthesis and characterization of Mn₃O₄ nanoparticles. // Russian Journal of Inorganic Chemistry, 2010. V. 55, № 12. P. 1947—1952.
95. Kanungo S.B., Mahapatra D.M. Interfacial properties of some hydrous manganese dioxides in 1-1 electrolyte solution. // Journal of Colloid and Interface Science, 1989. V. 131, № 1. P. 103—111.
96. Ran Y., Fu J., Gilkes R.J., Ratr R.W. Adsorption of Au(III) and Au(I) complexes on δ-MnO₂. // Science in China (Series D), 1999. V. 42, № 2. P. 172—181.
97. Schwartz F.W., Hirsch R.F., Moore B.A. Permanganate Treatment of DNAPLs in Reactive Barriers and Source Zone Flooding Schemes: Final report U.S. Department of Energy. U.S. Department of Energy, 2003. 37 p.
98. Oscarson D.W., Huang P.M., Liaw W.K., Hammer U.T. Kinetics of oxidation of arsenite by various manganese dioxides. // J. Soil Sci. Soc. Am., 1983. V. 47, № 4. P. 644—648.
99. Sushree Swarupa Tripathy, Sukriti Bhusan Kanungo. Adsorption of Co²⁺, Ni²⁺, Cu²⁺ and Zn²⁺ from 0.5 M NaCl and major ion sea water on a mixture of δ-MnO₂ and amorphous FeOOH. // Journal of Colloid and Interface Science, 2005. V. 284, № 1. P. 30—38.
100. Chongzheng Na, Scot T.M. Interface forces are modified by growth of surface nanostructures. // Environ. Sci. Technol., 2008. V. 42. P. 6883—6889.
101. Kosmulski M. The pH-dependent surface charging and the points of zero charge. // J. Colloid Interface Sci., 2002. V. 253. № 1. P. 77—87.
102. Kosmulski M. pH-dependent surface charging and points of zero charge – II. Update. // J. Colloid Interface Sci., 2004. V. 275. № 1. P. 214—224.
103. Kosmulski M. pH-dependent surface charging and points of zero charge III Update. // J. Colloid Interface Sci., 2006. V. 298. № 2. P. 730—741.

104. Kosmulski Marek. Compilation of PZC and IEP of sparingly soluble metal oxides and hydroxides from literature. // *Advances in Colloid and Interface Science*, 2009. V. 152. № 1-2. P. 14—25.
105. Herring A.P., Ravitz S.F. Rate of dissolution of manganese dioxide in sulfurous acid // *Trans. Soc. Min. Eng.*, 1965. V. 232. № 1. P. 191—196.
106. Chao T.T. Selective dissolution of manganese oxides from soils and sediments with acidified hydroxylamine hydrochloride // *Soil. Sci. Soc. Am. Proc.*, 1972. V. 36, № 3. P. 704—768.
107. Stumm W., Hohl H., Dalany F. Interaction of metal ions with hydrous oxide surface // *Croatica Chem. Acta.*, 1976. V. 48, № 4. P. 491—467.
108. Miller L.D., Wan R.Y. Reaction kinetics for the leaching of MnO_2 by sulfur dioxide // *Hydrometallurgy*, 1983. V. 10, № 2. P. 219—242.
109. Lakind I.S., Stone A.T. Reductive dissolution of manganese (III/IV) oxides by substituted phenols // *Environ. Stone. Sci. Technol.*, 1987. V. 21, № 10. P. 979—988.
110. Dresler W. Leaching at manganese dioxide in nitrous acid // *Can. Met. Quart.*, 1984. V. 23. N 3. P. 271—289.
111. Asai S., Nedi H., Konishi Y. Reductive dissolution of manganese dioxide in aqueous-sulfur dioxide solution // *Canad. J. Chem. Eng.*, 1986. V. 64. № 4. P. 237—255.
112. Dixit S.G., Raison P.K. Effect of oxygen on the leaching of manganese dioxide by aqueous solution // *Ind. J. Technol.*, 1987. V. 25. № 3. P. 517—531.
113. Stone A.T., Morgan G.G. Reductive dissolution of metal oxides // *Aquatic Surface Chemistry* // Ed. W.J. Stumm. N.Y.: John Wiley and Sons, 1987. 221 p.
114. Stumm W., Wehrli B., Wieland E. Surface complexation and its impact on geochemical kinetics // *Croatica Chem. Acta.*, 1987. V. 60, № 3. P. 429—456.

- 115.** Raison P.R., Dixit S.G. Leaching of MnO_2 with mixed non-aqueous solvent dimethyl sulfoxide-sulfur dioxide // *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, 1988. V. 42, № 1. P. 167—182.
- 116.** Stone A.T., Ulrich H.J. Kinetics and reaction stoichiometry in the reductive dissolution of manganese (IV) dioxide and Co(III) oxide by hydroquinone // *J. Colloid Interface Sci.*, 1989. V. 132, № 2. P. 509—523.
- 117.** Mulvaner P., Cooper R., Grieser F. Kinetics of reductive dissolution of colloidal manganese dioxide // *J. Phys. Chem.*, 1990. V. 94, № 21. P. 8339—8371.
- 118.** Jones C.F., Smart R. St. C., Turner P.S. Dissolution kinetics of manganese oxides // *J. Chem. Soc. Faraday. Trans.*, 1990. V. 86, № 6. P. 947—953.
- 119.** Prinslo F.F., Rienaar J.J. Kinetic evidence for the redox cycling of manganese (II,III) on the presence of $ONSO_3$ in aqueous media // *J. Chem. Soc. Dalton. Trans.*, 1995. № 2. P. 293—309.
- 120.** Горичев И.Г., Батраков В.В., Пригожая С.В. и др. Сравнение кинетики восстановительного растворения оксидов марганца (III),(IV) в сернокислых растворах, содержащих щавелевую кислоту // *Ж. физ. химии*, 1998. Т. 72, № 2. С. 245—252.
- 121.** Ашхаруа Ф.Г., Горичев И.Г. Кинетика растворения окиси марганца в серной кислоте. // *Журн. прикл. химии*, 1976. Т. 49, № 2. С. 318—322.
- 122.** Ашхаруа Ф.Г., Горичев И.Г., Ключников Н.Г. Кинетика диспропорционирования окиси марганца в серной кислоте. // *Журн. физ. химии*, 1976. Т. 50, № 7. С. 1707—1711.
- 123.** Ашхаруа Ф.Г., Серохов В.Д. К вопросу об отрицательном порядке по ионам водорода при диспропорционировании оксида марганца (III) в серной кислоте. // *Электрохимия*, 1978. Т. 14, № 6. С. 972.
- 124.** Горичев И.Г., Ашхаруа Ф.Г. Кинетика диспропорционирования оксида марганца (III) в серной кислоте. // *Кинетика и катализ*, 1979. Т. 20, № 1. С. 67—72.

125. Blesa M.A., Maroto A.J.G. Dissolution of metal oxides // Chem. Phys., 1968. V. 83, № 11-12. P. 757—764.
126. Арсентьев В.А., Яворская Г.М., Ковалева О.В. Применение восстановителей в химическом обогащении оксидных марганецсодержащих материалов // Обогащение руд, 1990. № 6. С. 18—20.
127. А.с. №1733492, МПК5 С22В47/00. Способ извлечения марганца из оксидных марганецсодержащих материалов / Г.М. Яворская, В.А. Арсентьев, В.Л. Кучер, О.В. Ковалева; заявитель Научно-исследовательский институт по обогащению и агломерации руд черных металлов. — №4712731; заявл. 03.07.1989. опубл. 15.05.1992. Бюл. №18.
128. Грейвер Т.Н., Ковалева О.В. Получение обесформенных марганцевых концентратов гидromеталлургическим способом // Проблемы комплексного использования руд. Санкт-Петербург, 1996. 316 с.
129. Пат. 5932086 США, МКИ С22В47/00, С25С110, С25С112, С25В100. Process for making manganese / Arash M. Kasaaian, Belpre OH; №08933467; заявл. 18.09.1997. опубл. 03.08.1999; публ. US5932086A.
130. Ковалева О.В. Исследование и разработка способов интенсификации химического обогащения марганецсодержащих материалов с использованием различных восстановителей // Цветная металлургия, 1994. № 3. С. 33—34.
131. Арсентьев В.А., Синенко С.В., Дзюба О.И. и др. Разработка и испытания технологии получения марганцевых концентратов высокой чистоты // Обогащение руд, 1991. № 1. С. 7—10.
132. Яворская Г.М., Арсентьев В.А., Тер-Даниельянц К.Р. и др. Новая технология химического обогащения марганецсодержащего сырья // Бюлл. Черная металлургия, 1991. № 1. С. 49—50.
133. Тер-Даниельянц К.Р., Яворовская Г.М., Ковалева О.В. Испытание новой сернокислотной технологии обогащения марганцевого сырья в

- полупромышленных условиях // Бюлл. Черная металлургия, 1991. № 1. С. 50—52.
- 134.** Чачанидзе И.П., Чкония Т.К., Чхаидзе И.В. Выщелачивание марганца из оксидных руд и шламов с применением древесных опилок и серной кислоты // Марганец. Тбилиси, 1989. Вып. 4. С. 19—23.
- 135.** Обогащение марганцевых руд за рубежом. (Обзор. / Сер. «Обогащение руд») / Сост. Е.Д. Бачева. М.: Ин-т «Черметинформации», 1987. 38 с.
- 136.** Пастушенко З.З., Лободина З.В. Технология обогащения марганцеворудного сырья Никопольского месторождения // III Конгресс обогатителей стран СНГ. М.: Альянс, 2001. С. 220—221.
- 137.** Хабаша Ф. Основы прикладной металлургии. Часть II. М.: Гидрометаллургия, 1975. 389 с.
- 138.** Das S.C., Sahoo P.K., Rao P.K. Extraction of manganese from low – grade manganese ores by FeSO_4 leaching // Hydrometallurgy, 1982. V. 8, N 1. P. 35—47.
- 139.** Смирнов И.П., Логвиненко И.А., Трусова В.М. Гидрометаллургическая технология переработки марганцевых руд // Состояние марганцеворудной базы России и вопросы обеспечения промышленности марганцем. Екатеринбург: АМБ, 2000. С. 208—215.
- 140.** Пат. 2171305 РФ, МПК7 С22В47/00, С22В3/08. Способ извлечения марганца / В.А. Горбунов; заявитель АООТ типа «Приаргунское производственное горно-химическое объединение». — №99121800/02; заявл. 18.10.1999. опубл. 27.07.2001.
- 141.** Холмогоров А.Г., Патрушев В.В., Кононов Ю.С. Восстановительное выщелачивание марганцевого и сульфидного концентратов в серноокислых растворах // Журн. прикл. химии, 1998. № 11. С. 890—893.
- 142.** Пат. 1715873 SU, МПК5, С22В47/00. Способ переработки железомарганцевых руд, содержащих цветные металлы / В.В. Беликов, Ю.Н. Васильев, Е.Г. Белоцерковская, В.В. Аврор, Ю.И. Жихарев;

заявитель Всесоюзный научно-исследовательский и проектный институт механической обработки полезных ископаемых «МЕХАНОБР». — №4711033; заявл. 27.06.1989. опубл. 28.02.1992. Бюл. №8.

- 143.** Kholmogorov A.G., Zhyhaev A.M., Kononov U.S., Moiseeva G.A., Pashkov G.L. Obtaining manganese dioxide from the manganic ores of some layers of Siberia // *Hydrometallurgy*, 2000. V. 56, N 1. P. 1—11.
- 144.** Холмогоров А.Г., Пашнов Г.Л., Кононов Ю.С. и др. Химические способы переработки оксидных марганцевых концентратов с получением высококачественной продукции // *Состояние марганцево-рудной базы России и вопросы обеспечения промышленности марганцем*. Екатеринбург: АМБ, 2000. С. 117—182.
- 145.** Пашков Г.Л., Холмогоров А.Г., Кононов Ю.С. Гидрометаллургическая переработка марганцевых концентратов Порожинского месторождения // *Состояние марганцево-рудной базы России и вопросы обеспечения промышленности марганцем*. Екатеринбург: АМБ, 2000. С. 183—187.
- 146.** Патрушев В.В., Пашков Г.Л., Холмогоров А.Г. Переработка марганцевых руд Порожинского месторождения. Новосибирск: РАН СО Ин-т экон. и орг. пром. пр-ва, 1994. С. 60—66.
- 147.** Пат. 2054494 РФ, МПК5 С22В47/00. Способ переработки марганцевого сырья / А.Н. Птицын, А.Н. Герасименко, Л.И. Галкова; заявители А.Н. Птицын, А.Н. Герасименко, Л.И. Галкова. — №92008187/02; заявл. 25.11.1992. опубл. 20.02.1996.
- 148.** А.с. 1518401 SU, МПК4 С22В47/00. Способ переработки окисного марганцевого сырья / А.А. Ревуцкий, В.М. Корякин, В.А. Коваль, В.Л. Кучер, В.Ф. Кублик; заявитель Научно-исследовательский и проектный институт по обогащению и агломерации руд черных металлов «МЕХАНОБРЧЕРМЕТ». — №4352366; заявл. 29.12.1987. опубл. 30.10.1989. Бюл. №40.

- 149.** А.с. 1502645 SU, МПК4 С22В47/00. Способ переработки марганцевого сырья / В.А. Чантурия, Э.А. Трофимова, А.А. Ревуцкий, В.М. Корякин, В.А. Коваль; заявитель Научно-исследовательский и проектный институт по обогащению и агломерации руд черных металлов «МЕХАНОБРЧЕРМЕТ». — №4304219; заявл. 03.09.1987. опубл. 23.08.1989. Бюл. №31.
- 150.** А.с. 1803445 SU, МПК5 С22В47/00. Способ переработки марганецсодержащих материалов / В.А. Арсентьев, К.А. Киселев, В.П. Соколова, З.З. Пастушенко, А.И. Бажал; заявитель Научно-исследовательский и проектный институт по обогащению и агломерации руд черных металлов «МЕХАНОБРЧЕРМЕТ». — №4934158; заявл. 05.05.1991. опубл. 23.03.1993. Бюл. №11.
- 151.** А.с. 185863 SU, МПК6 С01G45/00. Способ получения растворов солей марганца / Р.И. Агладзе, В.Ю. Миндин; заявители Р.И. Агладзе, В.Ю. Миндин. — №847460/23-26; заявл. 15.07.1963. опубл. 12.11.1966. Бюл. №18.
- 152.** Киселев К.А., Ревуцкий А.А., Корякин В.М., Кублик В.Ф., Непочатов В.М., Минаев Д.М. Малоотходная технология серноокислотного выщелачивания с попутным металлом // Дальнейшее совершенствование технологии производства электролитического диоксида марганца. Черкассы: НИИТ ЭХИМ, 1990. С. 10—12.
- 153.** Пат. 2054494 РФ, МПК6 С22В47/00. Способ переработки марганцевого сырья / А.Н. Птицын, А.Н. Герасименко, Л.И. Галкова; заявитель А.Н. Птицын, А.Н. Герасименко, Л.И. Галкова. — №92008187/02; заявл. 25.11.1992. опубл. 20.02.1996.
- 154.** Пат. 2172791 РФ, МПК7 С22В47/00, С22В3/04, С25В1/00, С01 G45/02. Способ получения диоксида марганца / А.Н. Птицын, Л.И. Галкова, В.В. Ледвий, Б.В. Дробышев, С.В. Скопов; заявитель ОАО «Елизаветский опытный завод». — №2000104158/02; заявл. 21.02.2000. опубл. 21.02.2000.

155. Jiang T., Yang Y., Huang Z., Zhang B., Qiu G. Leaching kinetics of pyrolusite from manganese–silver ores in the presence of hydrogen peroxide // *Hydrometallurgy*, 2004. V. 72, № 1-2. P. 129—138.
156. Nayak B.B., Mishra K.G., Paramguru R.K. Kinetics and mechanism of MnO_2 dissolution in H_2SO_4 in the presence of pyrite // *Journal of Applied Electrochemistry*, 1999. V. 29, № 2. P. 191—200.
157. Amer A.M. Processing of low grade egyptian manganese ore // *Fizykochemiczne Problemy Mineralurgii*, 1998. V. 32. P. 195—202.
158. Das P.K., Anand S., Das R.P. Studies on reduction of manganese dioxide by $(NH_4)_2SO_3$ in ammoniacal medium // *Hydrometallurgy*, 1998. V. 50, № 1. P. 39—49.
159. Zhao L., Yu Z., Peng P., Huang W., Dong Y. Oxidative transformation of tetrachlorophenols and trichlorophenols by manganese dioxide // *Environ Toxicol Chem.*, 2009. V. 26, № 6. P. 1120—1129.
160. Yüksel Abali, Seda Kelesoglu, Jülide Kaymak. Dissolution kinetics of calcinated manganese ore in acetic acid solution. // *C.B.U. Journal of Science*, 2007. V. 3. № 1. P. 81—88.
161. Haifeng Su, Yanxuan Wen, Fan Wang, Xuanhai Li, Zhangfa Tong. Leaching of pyrolusite using molasses alcohol wastewater as a reductant. // *Minerals Engineering*, 2009. V. 22. P. 207—209.
162. Haifeng Su, Yanxuan Wen, Fan Wang, Yingyun Sun, Zhangfa Tong. Reductive leaching of manganese from low-grade manganese ore in H_2SO_4 using cane molasses as reductant. // *Hydrometallurgy*, 2008. V. 93, № 3-4. P. 136—139.
163. Veglio F., Toro L. Fractional factorial experiments in the development of manganese dioxide leaching by sucrose in sulphuric acid solutions. // *Hydrometallurgy*, 1994. V. 36, № 2. P. 215—230.
164. Trifoni M., Toro L., Vegliir F. Reductive leaching of manganiferous ores by glucose and H_2SO_4 : effect of alcohols. // *Hydrometallurgy*, 2001. V. 59, № 1. P. 1—14.

- 165.** SU Haifeng, LIU Huaikun, WANG Fan, LU Xiaoyan, WEN Yanxuan. Kinetics of reductive leaching of low-grade pyrolusite with molasses alcohol wastewater in H_2SO_4 . // Chinese Journal of Chemical Engineering, 2010. V. 18, № 5. P. 730—735.
- 166.** Feitknecht W., Oswald H.R., Feitknecht-Steinmann U. Über die topochemische einphasige Reduktion von γ - MnO_2 // Helvetica Chimica Acta, 1960. V. 43, № 7. P. 1947—1950.
- 167.** Zeilmaker H., Drotschmann C. Messung der magnetischen Suszeptibilität von braunsteinhaltigen galvanischen Zellen während der Entladung // Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas, 1966. V. 85, № 6. P. 545—556.
- 168.** Rophael M.W., Mourad W.E., Khalil L.B. Kinetics of the reduction of doped manganese dioxides by hydrazine // Journal of Applied Electrochemistry, 1980. V. 10, № 3. P. 315—319.
- 169.** Пат. 2296174 РФ, МПК С22В47/00, С22В3/08. Раствор для выщелачивания оксидно-марганцевых руд / Е.Ю. Невская, И.Г. Горичев, А.Д. Изотов, Б.Е. Зайцев; заявитель ГОУ ВПО «Российский университет дружбы народов» (РУДН). — №2005120534/02; заявл. 04.07.2005. опубл. 27.03.2007.
- 170.** Allard S., Gunten U., Sahli E., Nicolau R., Gallard Y. Oxidation of iodide and iodine on birnessite (δ - MnO_2) in the pH range 4—8. // Water Research, 2009. V. 43, № 14. P. 3417—3426.
- 171.** Марченко З., Минчевский Е. О некоторых свойствах формальдоксима и его реакциях с ионами металлов. // Журн. аналит. химии, 1962. Т. 17, Вып. 1. С. 23—27.
- 172.** Schwartz F.W., Hirsch R.F., Moore B.A. Permanganate Treatment of DNAPLs in Reactive Barriers and Source Zone Flooding Schemes: Final report U.S. Department of Energy. U.S. Department of Energy, 2003. 37 p.

- 173.** Xuan Li. In situ chemical oxidation schemes for the remediation of ground water and soils contaminated by chlorinated solvents. Diss. doctor of philosophy. The Ohio State University, 2002. 194 p.
- 174.** Stone A.T. The reduction and dissolution of Mn(III) and Mn(IV) oxides by organics. California, 1983. 323 p.
- 175.** Pankratova A.B., Nevskaya E.Yu., Kutepov A.M., Gorichev I.G., Izotov A.D., Zaitsev B.E. Dissolution kinetics of manganese (III,IV) oxides in sulfuric acid in the presence of ethylenediaminetetraacetic acid. // Theoretical Foundations of Chemical Engineering, 2001. V. 35, № 2. P. 168—174.
- 176.** Панкратова А.Б., Невская Е.Ю., Кутепов А.М., Горичев И.Г., Изотов А.Д., Зайцев Б.Е. Кинетика растворения оксидов марганца (III,IV) в серной кислоте в присутствии этилендиаминтетрауксусной кислоты. // Теоретические основы химической технологии, 2001. Т. 35, № 2. С. 178—184.
- 177.** Батраков В.В., Горичев И.Г., Киприянов Н.А. Влияние двойного электрического слоя на кинетику растворения оксидов металлов // Электрохимия, 1994. Т. 30, № 4. С. 444—456.
- 178.** Келети Т. Основы ферментативной кинетики. М.: Мир, 1990. 350 с.
- 179.** Surana V.S., Warren L.H. The Leaching of Goethite. // Trans. Inst. Min. Metall. Sect. C., 1969. V. 78. P. 133—139.
- 180.** Diggle J.W. Oxides and Oxide Films. // V. 2. N.-Y.: Marcel Dekker, 1973. 481 p.
- 181.** Шевелев Н.П., Горичев И.Г., Ключников Н.Г. К вопросу о механизме растворения окиси меди в серной кислоте. // Журн. физ. химии, 1974. Т. 48, № 9. С. 2370—2371.
- 182.** Шевелев Н.П., Горичев И.Г. О механизме растворения окиси меди в серной кислоте. // Журн. физ. химии, 1974. Т. 48, № 11. С. 2750—2753.
- 183.** Горичев И.Г., Малов Л.В., Шевелев Н.П., Духанин В.С. Цепной механизм растворения оксидов меди и никеля в минеральных кислотах. // Журн. физ. химии, 1979. Т. 53, № 3. С. 1925—1929.

184. Steertegem G.V., Gomes W.P., Gardon C. Exploratory Investigation on the Semiconductor Properties of Li-doped CoO by Electrochemical Measurements // *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 1981. V. 14. P. 27—30.
185. Gill J.B., Goodal D.S. New Leaching Agents for Oxides. // *Hydrometallurgy*, 1984. V. 13. P. 221—226.
186. Jolivet J.P., Tronc E. Interfacial Electron Transfer in Colloidal Spinel Iron Oxide Conversion of Fe₃O₄-gamma-Fe₂O₃ in Aqueous Medium. // *J. Colloid Interface Sci.*, 1988. V. 125, № 2. P. 688—701.
187. Горичев И.Г., Горшенева В.Ф. Зависимость кинетики растворения окиси железа от природы кислоты. // *Кинетика и катализ*, 1979. Т. 20, № 3. С. 611—616.
188. Горичев И.Г., Духанин В.С. Связь между порядком по ионам водорода при растворении оксида железа (III) в кислотах и их адсорбцией. // *Электрохимия*. 1979. Т. 15, № 9. С. 1290—1293.
189. Горичев И.Г., Духанин В.С. Влияние pH среды на кинетику растворения магнетита в трилоне Б. // *Журн. физ. химии*, 1980. Т. 54, № 5. С. 1341—1346.
190. Горичев И.Г., Ключников Н.Г. Влияние некоторых ПАВ на кинетику растворения магнетита в соляной кислоте. // *Журн. прикл. химии*, 1977. Т. 50, № 3. С. 503—507.
191. Горичев И.Г., Ключников Н.Г. Кинетика растворения магнетита в серной кислоте. // *Журн. физ. химии*, 1976. Т. 50, № 12. С. 3119—3123.
192. Stumm W., Hohl H., Dalang F. Interaction of Metal Ions with Hydrous Oxide Surfaces. // *Croat. Chem. Acta*, 1976. V. 48, № 4. P. 491—504.
193. Sigg L., Stumm W. The Interaction of Anions and Weak Acids With the Hedrous Goethite (α -FeOOH) Surface. // *Colloid and Surface*, 1980. V. 2. P. 101—117.
194. Graur R., Stumm W. Die Koordinationschemie Oxidischer Grenzflächen und Ihre Auswirkung auf die Auflösungskinetik Oxidischer Festphasen in

- Wabrigen Losungen. // *Colloid and Polumer Sci.*, 1982. V.260. P. 959—970.
- 195.** Stumm W., Wehrli B., Wieland E. Surface Complexation and its Impact on Geochemical Kinetics. // *Croat. Chem. Acta*, 1987. V. 60, N 3. P. 429—456.
- 196.** *Electrodes of Conductive Metallic Oxides. V.11B.* / Ed. By S.Trasatti. Amsterdam-New-York: Elsevier Sci. Publ. 1981. Ch. 8. P. 367.
- 197.** Горичев И.Г., Зайцев Б.Е., Шаплыгин И.С., Яшкичев В.И. Образование соединений меди различных степеней окисления при растворении оксидов меди (II) в соляной кислоте. // *Неорг. матер*, 1994. Т. 30, № 1. С. 74—79.
- 198.** Горичев И.Г., Михальченко И.С., Зенченко Д.А. О механизме влияния комплексонов на скорость растворения оксидов железа и меди. // *Коорд. химия*, 1989. Т. 15, № 10. С. 1324—1330.
- 199.** Drogowska M., Brossard L., Menard H., Lasia A. Studies of Copper Impedance in Alkaline Aqueous Solutions in the Presense of Inorganic Anions. // *Durface Coat. Technol.*, 1986. V. 34. P. 401—416.
- 200.** Lakid J.S., Stone A.T. Reductive Dissolution of Goethite. by Phenolic Reductants. // *Geochim. Cosmochim. Acta.*, 1989. V. 53. P. 961—971.
- 201.** Nii K. On the Dissolution Behavior of NiO. // *Corr. Sci.*, 1970. V. 10. P. 571—583.
- 202.** Дельмон Б. Кинетика гетерогенных реакций. М.: Мир, 1972. 555 с.
- 203.** Горичев И.Г., Киприянов Н.А. Кинетика растворения оксидных фаз в кислотах. // *Журн. физ химии*, 1981. Т. 55, № 11. С. 2734—2751.
- 204.** Горичев И.Г., Киприянов Н.А. Кинетические закономерности процесса растворения оксидов металлов в кислых средах. // *Успехи химии*, 1984. Т. 53, № 11. С. 1790—1825.
- 205.** Haruyama S., Masamura K. The Dissolution of Magnetite in Acidic Perchlorate Solutions. // *Corrosion Sci.*, 1978. V. 18. P. 263—278.
- 206.** Tsuru T., Zaitso T., Haruyama S. Reductiv Dissolution of Nonstoichiometric Iron Oxides. // *Denki Kagaku.*, 1981. V. 49, № 2. P. 119—123.

- 207.** Allen P.D., Hampson N.A. The Effect of the Potential on the Dissolution of Magnetite. // *Surface Technology*, 1981. V. 12. P. 199—204.
- 208.** Горичев И.Г., Ключников Н.Г. Кинетика растворения магнетита в водных растворах ОЭДФ. // *Журн. физ. химии*, 1981. Т. 55, № 4. С. 805—808.
- 209.** Горичев И.Г., Горшенева В.Ф., Наумова А.И. Кинетика растворения магнетита в смесях серной и фосфорной кислот. // *Кинетика и катализ*, 1982. Т. 24, № 5. С. 1058—1062.
- 210.** Духанин В.С., Горичев И.Г., Малов Л.В. Сопоставление адсорбционных и кинетических параметров при исследовании процесса растворения оксидов железа в водных растворах ЭДТА. // *Журн. физ. химии*, 1984. Т. 58, № 4. С. 1468—1471.
- 211.** Горичев И.Г., Михальченко И.С. Влияние рН на скорость растворения оксидов железа в растворах комплексонов. // *Координационная химия*, 1986. Т. 12, № 8. С. 1082—1087.
- 212.** Горичев И.Г., Вайнман С.К. Определение порядка реакции по ионам водорода при растворении оксидов марганца, железа, никеля и меди в минеральных кислотах. // *Кинетика и катализ*, 1980. Т. 21, № 6. С. 1416—1421.
- 213.** Дамаскин Б.Б., Петрий О.А. Введение в электрохимическую кинетику. М.: Высшая школа, 1983. 400 с.
- 214.** Делахей П. Двойной слой и кинетика электродных процессов. М.: Мир, 1967. 361 с.
- 215.** Плесков Ю.В. Фотоэлектрохимическое преобразование солнечной энергии. М.: Химия, 1990. 176 с.
- 216.** Arnison B.J., Segall R.L., Smart R. St. C. Effects of Solid and Solution Properties on Dissolution Kinetics of Cobaltous Oxide. // *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I.*, 1981. V. 77. P. 535—545.
- 217.** Мямлин В.А., Плесков Ю.В. Электрохимия полупроводников. М.: Наука. 1965. 327 с.

218. Фрумкин А.Н., Багоцкий В.С., Иофа З.А., Кабанов Б.Н. Кинетика электродных процессов. М.: Изд. МГУ, 1952. С. 278—279.
219. Кравцов В.И. Равновесие и кинетика электродных реакций комплексов металлов. Л.: Химия, 1985. 208 с.
220. Захарьевский М.С. Оксредметрия. Л.: Химия, 1975. 304 с.
221. Vermilyea D.A. The Dissolution of Ionic Compounds in Aqueous Media. // J. Electrochem. Soc., 1966. V. 113, № 10. P. 1067—1070.
222. Vermilyea D.A. The Dissolution of MgO and Mg(OH)₂ in Aqueous Solutions. // J. Electrochem. Soc., 1968. V. 117, № 10. P. 1179—1183.
223. Sangwal K., Arora S.K. Etching of MgO Crystals in Acids: Kinetics and Mechanism of Dissolution. // J. Mater. Sci., 1978. № 13. P. 1977—1985.
224. Orton R., Unwin P.R. Dolomite dissolution Kinetics at Low pH: A Channel-Flow Study. // J. Chem. Soc. Faraday Trans., 1993. V. 89, № 21. P. 3947—3954.
225. Heusler K.E. Oxide Electrodes. // Electrochimica Acta., 1983. V. 28, № 4. P. 439—449.
226. Rate Processes of Extractive Metallurgy. / Ed. H.Y. Sohn, M.E. Wadsworth. N.Y.: Plenum Press., 1979. 472 p.
227. Hsu J.P., Lin M.J. Dissolution of Solid Particles in Liquids. // J. Colloid Interface Sci., 1991. V. 141, № 1. P. 60—66.
228. Wehrli B. Monte Carlo Simulation of Surface Morphologies During Mineral Dissolution. // J. Colloid Interface Sci., 1989. V.132, №1. P. 230—242.
229. Aurian-Blajeni B., Kramer M., Tomkiewicz M. Computer Simulation of Dissolution-Precipitation Processes. // J. Phys. Chem., 1987. V. 91, № 3. P. 600—605.
230. Соколов И.В., Горичев И.Г., Изотов А.Д., Дремина Ю.А. Использование MathCad для моделирования и расчета кислотно-основных равновесий. М.: Прометей, 2007. 96 с.

- 231.** Дятлова Н.М., Горичев И.Г. Влияние комплексонов на кинетику растворения оксидов металлов. // Корд. химия, 1986. Т. 12, № 1. С. 3—27.
- 232.** Valverde N. Factors Determining the Rate of Dissolution of Metal Oxides in Acidic Solutions. // Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 1988. B. 92. S. 1072—1078.
- 233.** Valverde N. Investigations on the Rate of Dissolution of Ternary Oxide Systems in Acidic Solutions. // Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 1977. B. 81. N. 4. S. 380—384;
- 234.** Valverde N. Considerations on the Kinetics and the Mechanism of the Dissolution of Metal Oxides in Acidic Solutions. // Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 1976. B. 80. N4. S. 330—340.
- 235.** Гидрометаллургия. / Под ред. Б.Н. Ласкорина. М.: Metallurgia. 1978. 464 с.
- 236.** Громов В.В. Влияние ионизирующего излучения на кинетику растворения твердых тел. М.: Атомиздат, 1976. 128 с.
- 237.** Хейман Р.Б. Растворение кристаллов. Л.: Недра, 1979. 272 с.
- 238.** Nabashi F. Principles of Extractive Metallurgy. // V. 2. New-York-London. Gordon and Breach, 1970. P. 57—118.
- 239.** Jones C.F., Segall R.L., Smart R.St., Turner P.S. Initial Dissolution Kinetics of Ionic Oxides. // Proc. Roy. Soc., 1981. V. 374, N 1756. P. 141—153.
- 240.** Вигдорчик Е.М., Шейнин А.Б. Математическое моделирование непрерывных процессов растворения. Л.: Химия, 1971. 248 с.
- 241.** Гаммет Л. Основы физической органической химии. Скорости, равновесия и механизмы реакций. Пер. с англ. М.: Мир, 1972. 534 с.
- 242.** Каковский И.А., Поташкинов Ю.М. Кинетика процесса растворения. М.: Metallurgia, 1975. 224 с.
- 243.** Seo M., Sato N. Dissolution of Hydrated Metal Oxides in Acid Solutions. // Boshoku Gijutsu (Corr. Eng), 1975. V. 24. P. 339—402; 1976. V. 25, № 3. P. 161—166.

244. Аксельруд Г.А., Молчанов А.Д. Растворение твердых тел. М.: Химия, 1977. 458 с.
245. Сангвал К. Травление кристаллов. М.: Мир, 1990. 492 с.
246. Громов В.В. Воздействие ионизирующего излучения на процессы растворения. // Успехи химии, 1978. Т. 47, № 4. С. 578—602.
247. Niemstra T., Riemsdijk W.H.V. Multiple Activated Complex Dissolution of Metal (Hydr) Oxides: A Thermodynamic Approach Applied to Quartz. // J. Colloid Interface Sci., 1990. V. 136, C. 1. P. 132—150.
248. Frenier W.W. The Mechanism of Magnetite Dissolution in Chelaton Solutions. // Corrosion (NACE), 1984. V. 40, N 4. P. 176—180.
249. Frenier W.W., Growcock F.B. Mechanism of Iron Oxide Dissolution of Oxides Dessolution. A Reviev of Resent Literature. // Corrosion (NACE), 1984. V. 40, N 12. P. 663—668.
250. Nernst W. Theorie der Reaktionsgesch Windigkeit in Herogenen system. // Z. Phys. Chem. (BRD). 1904. Bd. 47. N. 1. S. 52—55.
251. Справочник химика: в 6 т. Т. 3. Химическое равновесие и кинетика. Свойства растворов. Электродные процессы / Редкол.: Б.П. Никольский (гл. ред.) и др. 2-е изд., перераб. и доп. М.-Л.: Химия, 1965. 1008 с.
252. Яшкичев В.И., Горичев И.Г. Влияние протонов и гидроксогрупп на скорость растворения оксидов в условиях внешнего напряжения. // Электрохимия, 1991. Т. 27, № 3. С. 402—404.
253. Яшкичев В.И., Горичев И.Г. Основы структурной теории растворения ионных кристаллов и оксидов. // Журн. физ. химии, 1989. Т. 58, № 7. С. 1827—1831.
254. Болдырев В.В. Методы изучения кинетики термического разложения твердых веществ. Томск.: Изд. Томск. универ., 1958. 332 с.
255. Pourbaix M. Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions. Oxford: Pergamon press, 1963. 320 p.
256. Дамаскин Б.Б. и др. Электрохимия. / Б.Б. Дамаскин, О.А. Петрий,

- Г.А. Цирлина. 2-е изд., испр. и перераб. М.: Химия, КолосС, 2006. 672 с.
- 257.** Рабинович В.А., Хавин З.Я. Краткий химический справочник: Справ. изд. / Под ред. А.А. Потехин и А.И. Ефимова. 3-е изд., перераб. и доп. Л.: Химия, 1991. 432 с.
- 258.** Розовский А.Я. Гетерогенные химические реакции. Кинетика и макрокинетика. М.: Наука, 1980. 324 с.
- 259.** Янг Д. Кинетика разложения твердых веществ. М.: Мир, 1969. 263 с.
- 260.** Браун М., Доллимор Д., Галвей А. Реакции твердых тел. М.: Мир, 1983. 360 с.
- 261.** Русакова С.М. Факторы, влияющие на кинетику и механизм растворения диоксида титана и титанатов в серной кислоте: дис. ... канд. хим. наук: 02.00.01 / Русакова Светлана Михайловна — М., 2011. 165 с.
- 262.** Петроченков В.А. Взаимодействие оксида MoO_3 и пассивного молибдена с аммиачными растворами: дис. ... канд. хим. наук: 02.00.01, 02.00.04 / Петроченков Виктор Анатольевич. — М., 2004. 242 с.
- 263.** Хлупов А.Ю. Влияние кислотно-основных свойств оксидов титана, циркония, гафния на адсорбционные свойства и кинетику их растворения: дис. ... канд. хим. наук: 02.00.01, 02.00.04 / Хлупов Александр Юрьевич. — М., 2002. 197 с.
- 264.** Пичугина Н.М. Кинетика и механизм растворения оксидов никеля в кислых средах: дис. ... канд. хим. наук: 02.00.01 / Пичугина Надежда Михайловна. — М., 2003. 298 с.
- 265.** Плахотная О.Н. Моделирование механизма влияния комплексонов (ЭДТА, ОЭДФ, ДТПА) при различных рН на кинетику растворения оксида меди (II): дис. ... канд. хим. наук: 02.00.01, 02.00.04 / Плахотная Ольга Николаевна. — М., 2005. 245 с.

- 266.** Соболев А.Е. Кинетика растворения пирита и сфалерита в присутствии окислителей: дис. ... канд. хим. наук: 02.00.04, 02.00.01 / Соболев Александр Евгеньевич. — Тверь, 2004. 280 с.
- 267.** Горичев И.Г., Артамонова И.В., Нифантьев Э.Е., Забенькина Е.О., Курилкин В.В., Кишкина Н.А. Сравнительная оценка эффективности действия водных растворов ЭДТА и ОЭДФ при растворении магнетита / Журнал неорганической химии, 2009. Т. 54, № 5. С. 1—12.
- 268.** Artamonova I.V., Gorichev I.G., Godunov E.B. Kinetics of Manganese Oxides Dissolution in Sulphuric Acid Solutions Containing Oxalic Acid. / Engineering, 2013. V. 5, № 9. P. 714—719.
- 269.** Артамонова И.В., Чернышова Е.Н. Методика расчета кривых термоанализа кальцита. / Известия МГТУ «МАМИ», 2013. № 1(15). С. 9—12.
- 270.** Артамонова И.В. Горичев И.Г., Изотов А.Д., Пичугина Н.М., Степанов В.М. Использование вероятностного подхода для описания кинетических кривых растворения и выщелачивания магнетита. / Известия МГТУ «МАМИ», 2009. № 1(7). С. 166—173.
- 271.** Коррозия и защита от коррозии / Под ред. И.В. Семеновской. 2-е изд., перераб. и доп. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2006. 376 с.
- 272.** Лидин Р.А. Константы неорганических веществ: справочник. / Р.А. Лидин, Л.Л. Андреева, В.А. Молочко; под ред. Р.А. Лидина. 2-е изд., перераб. и доп. М.: Дрофа, 2006. 688 с.
- 273.** Parida K.M., Kanungo S.B., Sant B.R. Studies on MnO_2 -I. Chemical composition, microstructure and other characteristics of some synthetic MnO_2 of various crystalline modifications. // Electrochimica Acta, 1981. V. 26, № 3. P. 435—443.
- 274.** Bach S., Henry M., Baffier N., Livage J. Sol-gel synthesis of manganese oxides. // Journal of Solid State Chemistry, 1990. V. 88, № 2. P. 325—333.

- 275.** Duan N., Suib S.L., O'Young C.-L. Sol-gel synthesis of cryptomelane, an octahedral molecular sieve. // *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, 1995. № 13. P. 1367—1368.
- 276.** Hunter J.C. Preparation of a new crystal form of manganese dioxide: λ -MnO₂. // *Journal of Solid State Chemistry*, 1981. V. 39, № 2. P. 142—147.
- 277.** Ching S., Roark J.L., Duan N., Suib S.L. Sol-Gel Route to the Tunneled Manganese Oxide Cryptomelane. // *Chemistry of Materials*, 1997. V. 9, № 3. P. 750—754.
- 278.** Hunter J.C. Preparation of a new crystal form of manganese dioxide: λ -MnO₂. // *Journal of Solid State Chemistry*, 1981. V. 39, № 2. P. 142—147.
- 279.** National Institute of Standards and Technology, Public Internet Site, URL: http://www.nist.gov/public_affairs/general2.htm/, March 6, 2011; National Institute of Standards and Technology, Chemical Science and Technology Laboratory, Public Internet Site, URL: <http://www.cstl.nist.gov/>, March 6, 2011; National Institute of Standards and Technology, Chemical Science and Technology Laboratory, Analytical Chemistry Division, Public Internet Site, URL: <http://www.cstl.nist.gov/nist839/>, March 6, 2011.
- 280.** Hassouna Dhaouadi, Ouassim Ghodbane, Faouzi Hosni, Fathi Touati. Mn₃O₄ Nanoparticles: Synthesis, Characterization, and Dielectric Properties. // *ISRN Spectroscopy*, 2012. P. 1—8.
- 281.** Методы измерения в электрохимии. / Под ред. Э. Егера. М.: Мир, 1977. Т. 1. 470 с.
- 282.** Марченко Э. Фотометрическое определение элементов. М.: Мир, 1971. 501 с.
- 283.** Cao Wenren / Lihua jianian Huaxue fence // *Phys. Test and Chem. Anal. B.* — 1994. V. 30, № 4. P. 215—217.
- 284.** Briggs G. W. D. The Nickel Hydroxide and Related Electrodes. // *Electrochemistry*. Landon. 1974. V. 4. P. 33—54.
- 285.** Mass Transport Phenomena in Ceramics V. 9. / Ed. by A.P. Cooper, A.H. Heuer. New-York—London: Plenum Press. 1975. P. 489.

- 286.** Слайдинь Г.Я. Электрохимические свойства оксидных электродов. Ученые записки Латвийского гос. университета. Т. 165. Рига: Изд-во ЛГУ, 1972. 57 с.
- 287.** Одынец Л.Л., Орлов В.М. Анодные оксидные пленки. Л.: Наука, 1990. 200 с.
- 288.** Горичев И.Г., Вайнман С.К. Определение порядка реакции по ионам водорода при растворении оксидов марганца, железа, никеля и меди в минеральных кислотах. // Кинетика и катализ, 1980. Т. 21. № 6. С. 1116—1421.
- 289.** Горичев И.Г., Киприянов Н.А., Вайнман С.К. Анализ процессов растворения оксидов металлов в кислотах на основе аффинных преобразований кинетических кривых. // Ж. прикл. химии, 1989. Т. 54, № 1. С. 49—54.
- 290.** Горичев И.Г., Батраков В.В., Шаплыгин И.С., Дятлова Н.М. Комплексообразование на поверхности гидроксидов железа. I. Методы изучения и модельное описание кислотно-основных свойств на границе раздела оксид железа-электролит. // Неорганические материалы, 1994. Т. 30. № 10. С. 330—346.
- 291.** Горичев И.Г., Батраков В.В., Шаплыгин И.С. Комплексообразование на поверхности гидроксидов железа. II. Экспериментальные данные по адсорбции ионов и поверхностному комплексообразованию. // Неорганические материалы, Т. 30. № 10. С. 346—352.
- 292.** Pryar M.J., Evans V.R. The Reductive Dissolution of Ferric Oxide in Acid. // J. Chem. Soc. 1949. V. 71. P. 3330.
- 293.** Болдырев В.В. Экспериментальные методы в механохимии твердых неорганических веществ. Новосибирск: Наука, 1983. 65 с.
- 294.** Шишаков Н.А. Основные понятия структурного анализа. М.: Изд-во АН СССР, 1961. 365 с.
- 295.** Segal M.G., Sellers P.M. Kinetics of Metal Oxide Dissolution. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. I. 1982. V. 78. P. 1149—1164.

- 296.**ГОСТ 3885-73 Реактивы и особо чистые вещества Правила приемки, отбор проб, фасовка, упаковка, маркировка, транспортирование и хранение Издание официальное Москва: Стандартинформ, 2008. 156 с
- 297.**Majina H.Y., Awakura Y., Sasaki Y., Teranishi T. Reductive Dissolution of Manganese Dioxide in the Presence of Ferrous Ion. // J. Min Metall Inst. Japan. 1981. V. 91. P. 267—271.
- 298.**Горичев И.Г., Ключников Н.Г. Зависимость стандартных изобарно-изотермических потенциалов некоторых оксидов от их стехиометрического состава. // Ж. физ. химии. 1971. Т. 45. № 5. С. 1099—1102.
- 299.**Горичев И.Г. Зависимость стандартных электродных потенциалов окислительно-восстановительных реакций оксидов. // Тезисы докладов. Московская городская конференция молодых ученых по физической химии. М.: Наука, 27 января 1972 г. С. 73—74.
- 300.**Горичев И.Г., Ашхаруа Ф.Г., Вайнман С.К. О применимости топохимической модели растворения некоторых оксидов в кислотах. // Ж. физ. химии. 1976. Т. 50. № 6. С. 1610—1612.
- 301.**Горичев И.Г., Дорофеев И.В., Шаплыгин И.С., Батраков В.В., Хорошилов А.В. Расчет констант кислотно-основных равновесий для границы оксид-электролит по зависимости электрокинетического потенциала от рН. // Неорганические материалы. 1994. Т. 30, № 6. С. 795—802.
- 302.**Горичев И.Г., Шаплыгин И.С., Зайцев Б.Е., Хорошилов А.В. Зависимость произведения растворимости оксидов и гидроксидов марганца от состава и скачка потенциала на границе оксид-электролит. // Неорганические материалы. 1994. Т. 30, № 6. С. 809—815.
- 303.**Горичев И.Г., Малов Л.Б., Духанин В.С. О соотношении констант образования и растворения активных центров магнетита и гематита в серной кислоте. // Ж. физ. химии. 1978. Т. 52, № 5. С. 1195—1198.

- 304.** Горичев И.Г., Киприянов Н. А. Зависимость стандартных изобарно-изотермических потенциалов образования оксидов свинца титана от стехиометрического состава. // Неорганические материалы. 1978. Т. 52, № 10. С. 2654—2656.
- 305.** Слайдинь Г.Я., Зольоксние А.И., Богоцкий В.С. Исследование электрохимического восстановления суспензии двуокиси марганца на вращающемся электроде // Электрохимия. 1977. Т. 13. Вып. 9. С. 1889—1894.
- 306.** Розовский А.Я., Стыщенко В.Д. Кинетический анализ реакций твердого тела с газом. Проблемы кинетики и катализа. Т. XV. Механизм и кинетика гетерогенных реакций. М.: Наука, 1973. С. 191—198.
- 307.** Вольдман Г.М., Зеликман А.Н. Теория гидрометаллургических процессов. 4-е изд., перераб. и доп. М.: Интермет Инжиниринг, 2003. 464 с.
- 308.** Кеше Г. Коррозия металлов. Физико-химические принципы и актуальные проблемы. М.: Metallurgia, 1984. 400 с.
- 309.** Франк-Каменецкий Д.А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М.: Наука, 1987. 502 с.
- 310.** Горичев И.Г., Изотов А.Д., Кутепов А.М., Зайцев Б.Е., Сафронов С.Б., Петрищева Л.П., Батраков В.В., Плахотная О.Н., Холупов А.Ю. Кинетика и механизм растворения оксидно-медных фаз в растворах электролитов. М.: Изд-во РУДН, 2002. 210 с.
- 311.** Боровских Л.В., Мазо Г.Н., Иванов В.М. Определение средней степени окисления марганца в сложных манганитах. // Вестник Московского университета. Серия 2. Химия, 1999. Т. 40. № 6. С. 373—374.
- 312.** Основные вопросы современной теоретической электрохимии: труды 14-го совещания Международного комитета по электрохимической термодинамике и кинетике: пер. с англ., нем. и франц. / под ред. А.Н. Фрумкина. М.: Мир, 1965. 499 с.

- 313.** Waland D.K., Lawrance G.A., Donne S.W. Hydrothermal MnO₂: synthesis, structure, morphology and discharge performance. / *Journal of Power Sources*, 2005. V. 139, № 1—2. P. 325—341.
- 314.** Vetter K.J., Jaeger N. Potentialausbildung an der Mangandioxid-Elektrode als oxidelektrode mit nichtstöchiometrischem oxid Original Research Article. / *Electrochimica Acta*, 1966. V. 11, № 4. P. 401—419.
- 315.** Шарло Г. Методы аналитической химии. Количественный анализ неорганических соединений. М.-Л.: Химия, 1965. 976 с.
- 316.** Марченко З. Методы спектрофотометрии в УФ и видимой областях в неорганическом анализе / З. Марченко, М. Бальцежак; Пер. с польск. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2007. 711 с.
- 317.** Толстикова В.П. Потенциометрические дифференциальные кривые титрования. // *Укр. хим. ж.* 1956. Т. 22. № 3. С. 373—378.
- 318.** Bard A., Simonsen S.H. The general equation for the equivalence-point potential in oxidation-reduction titrations. // *J. Chem. Educ.* 1960.V. 37. P. 364—366
- 319.** Bates R.G. Revised standart values for pH measurements from 0 to 95°. // *J.Res. Natl. Bur. Std. A* 66. 1962. P. 179—184.
- 320.** Berky D., Devay J., Pungor E. Detection of the means of the third derivate of the titration function. Hung. 150760. 1963.
- 321.** Cohen St.R. A simple grafical method for location the end point of a pH or a potentiometric titration. // *Anal Chim.* 1966. V. 38. № 1. P. 158
- 322.** Fortuin J.M.H. Method for determination of the equivalence point in potentiometric titration. // *Anal. Chim. Acta.* 1961. V. 24. № 2. P. 175.
- 323.** Goldmen J.A., Meites L. Theory of titration curves. Part III. Locations of pionts at which pH = pKa on potenciometric asid-base titration curves; end-point errors in titrations to predetermined pH values. // *Anal.Chim.Acta.* 1964. V. 30. P. 28—33.

- 324.** Greuter E. Auswertung der mit registrierenden Geraten aufgenommenen potentiometric und photometrischen Titrationskurven. // Z. Anal. Chem., 1966. V. 222. № 2. P. 224—232
- 325.** Grove-Rasmussen K.V. Determination of the equivalence point in potentiometric acid base titrations. // Dansk Tidsskr. Farm., 1961. V. 35. P. 236—242.
- 326.** Hahn F.L. Die Endpunktbestimmung bei potentiometrischen Analysen. // Z. Anal. Chem., 1958. V. 163. № 3. P. 169—181.
- 327.** Hahn F.L. pH und potentiometrischen Titrierungen. (Methoden der Analyse in der Chemie. Band 3). Frankfurt/Main. Akad. Verlagsges. 1964. V. 64. P. 110.
- 328.** Hahn F.L. Potentiometrischen Titrierungen: ein Abschluss. I. Bestimmung des Endpunktes, ohne ihn zu durchschreiten. II. Errechnung der Umschlagpotentials und der Gleichgewichtskonstante aus einer normalen Titration. // Z. Anal. Chem., 1961. V. 183. № 4. P. 273—283.
- 329.** Hahn F.L. Wo liegt das Minimum der Pufferung in potentiometrischen Titrationen // Anal. Chem. acta., 1962. V. 39. № 4. P. 96—100.
- 330.** Kies H.L. Potentiometric titrations. // Chem. Weekblad., 1960. V. 56. P. 13—20.
- 331.** Kohn R., Zitko V. Graphical method for the determination of the inflection point of symmetric potentiometric titration curve. // Chem. zvesti., 1958. V. 12. P. 262—274.
- 332.** Liteanu C., Cormos G. Contributions au probleme de la determination du point d'equivalence. II. Une nouvelle methode pour determiner le coefficient reel d'asymetrie dans les titrages potentiometriques. Talanta, 1960. V. 7. P. 25—31.
- 333.** Meites L., Goldman J.A. Theory of titration curves. Part II. Locations of points of maximum slope on potentiometric heterovalent ("asymmetrical") precipitation titration curves. // Anal. chim. acta. 1964. V. 30. P. 18—27.

- 334.** Wimer R.W. Acid-base titrations. // *Encycl. Ind. Chem. Anal.*, 1966. V. 1. P. 30—52.
- 335.** Альберт А., Сержант Е. Константы ионизации кислот и оснований. М.: Химия, 1964. 179 с.
- 336.** Devis J.A., James R.D., Lackie J.O. Surface Ionization and Complexation at the Oxide/Water interface. // *J. Colloid Interface Sci.*, 1978. V. 63, № 3. P. 480—499.
- 337.** Devis J.A., Lackie J.O. Surface Properties of Amorphous Iron Oxyhydroxide and Adsorption of Metal Ions. // *J. Colloid Interface Sci.*, 1978. V. 67, № 1. P. 100—107.
- 338.** Devis J.A., Lackie J.O. Adsorption of Anions. // *J. Colloid Interface Sci.*, 1980. V. 74, № 1. P. 32—43.
- 339.** Westall J., Hohl H. A Comparison of Electrostatic Models for The Oxide/Solution Interface. // *Adv. Colloid Interface Sci.*, 1980. V. 12, № 2. P. 265—294.
- 340.** Parks G.A. The Study of the Zero Point of Charge of Oxide. // *Chem. Rev.*, 1965. V. 65. P. 177—183.
- 341.** Davis J.A., James R.D., Leckie J.O. Surface Ionization and Complexation at the Oxide/Water Interface. I. Computation of Electrical Double Layer Properties in Simple Electrolytes. // *J. Colloid Interface Sci.*, 1978. V. 63. № 3. P. 480—499.
- 342.** Davis J.A., James R.D., Leckie J.O. II. Surface Properties of Amorphous Iron Oxihydroxide and Adsorption of Metal Ions. // *J. Colloid Interface Sci.*, 1978. V. 67. № 1. P. 90—107.
- 343.** Stachs O., Gerber Th. The structure formation of zirconium oxide gels in alcoholic solution. // *J. of sol-gel science and technology*, 1999. № 15. P. 23—30.
- 344.** Электроаналитические методы. Теория и практика. / Под ред. Ф. Шольц. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2006. 326 с.

- 345.** Nijjer S., Thonstad J., Haarberg G.M. Oxidation of manganese (II) and reduction of manganese dioxide in sulphuric acid // *Electrochimical Acta*. 2000. V. 46. № 2-3. P. 395—399.
- 346.** Эберт К., Эдерер Х. Компьютеры. Применение в химии. М.: Мир, 1988. 416 с.
- 347.** Банди Б. Методы оптимизации. М.: Радио и связь, 1988. 128 с.
- 348.** Банди Б. Основы линейного программирования. М.: Радио и связь, 1989. 176 с.
- 349.** Дьяконов В.П., Абраменкова И.В. Mathcad 8 PRO в математике, физике и Internet. М.: Нолидж, 1999. 503 с.
- 350.** Кирьянов Д. Самоучитель Mathcad 11 Санкт-Петербург, «БХВ-Петербург», 2003. 538 с.
- 351.** Термодинамика оксидов: Справ. изд. / Куликов И.С. М.: Металлургия, 1986. 344 с.
- 352.** Феттер К. Электрохимическая кинетика. М.: Химия, 1967. 856 с.
- 353.** Westall J., Hohl H. A Comparison of Electrostatic Models for The Oxides/Solution Interfaces. // *Adv. Colloid Interface Sci.* 1980. V. 12. P. 265—294.
- 354.** Артамонова И.В., Горичев И.Г., Лайнер А.Ю., Гололобова Е.А., Курмышева А.Ю., Терехова М.В. Взаимодействие оксидов, оксигидроксидов и гидроксидов алюминия с растворами электролитов: монография. М.: Университет машиностроения, 2012. 140 с.
- 355.** Годунов Е.Б., Артамонова И.В., Горичев И.Г., Лайнер Ю.А. Влияние щавелевой кислоты на кинетику растворения оксидов марганца. // *Металлы*, 2012. № 6. С. 22—29.
- 356.** Годунов Е.Б., Артамонова И.В., Горичев И.Г. Изучение кинетики растворения диоксида марганца с целью рационального использования отработанных химических источников тока // *Металлург*, 2011. № 5. С. 80—82.

- 357.** Патент №2431690 РФ МПК, C22B47/00, C22B7/00. Способ переработки отработанных химических источников тока марганцевоцинковой системы для комплексной утилизации. / И.Г. Горичев, И.В. Артамонова, Ю.А. Лайнер, Е.О. Забенькина, Е.Б. Годунов; заявитель ГОУ ВПО «Московский государственный технический университет «МАМИ». — №2010125551/02; заявл. 23.06.2010; опубл. 20.10.2011; Бюл. № 29.
- 358.** Johnson J.W., Wroblowa H., Vockris J.O'M. The mechanism of the electrochemical oxidation of oxalic acid. // *Electrochimica Acta.*, 1964. V. 9. № 5. P. 639—651.
- 359.** Накамото К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. / Под ред. А.А. Пентина. М.: Мир, 1966. 412 с.
- 360.** Лоусон К. Инфракрасные спектры поглощения неорганических веществ. М.: Мир, 1964. 297 с.
- 361.** Годунов Е.Б., Артамонова И.В., Горичев И.Г., Лайнер Ю.А. Взаимодействие оксида марганца (IV) с водными растворами лимонной и серной кислот // *Металлы*, 2012. № 1. С. 51—56.
- 362.** Батлер Дж. Н. Ионные равновесия. Л.: Химия, 1973. 448 с.
- 363.** Pierre J.L., Gautier-luneau I. Iron and citric acid: A fuzzy chemistry of ubiquitous biological relevance. // *BioMetals*, 2000. V. 3. P. 91—96.
- 364.** Lemarchard E. Etude des mécanismes de fractionnement isotopique du bore lors de son interaction avec les acides humiques et les oxydes de fer et de manganèse. Université Paul Sabatier. Toulouse III, 2005. 177 p.
- 365.** Новый справочник химика и технолога. Химическое равновесие. Свойства растворов. С.-Пб.: АНО НПО «Профессионал», 2004. 998 с.
- 366.** Сальников Ю.И. Полиядерные комплексы в растворах. / Ю.И. Сальников, А.Н. Глебов, Ф.В. Девятов. Казань: КГУ, 1989. 288 с.
- 367.** Журавлева Н.Е. Гомо- и геторополиядерные координационные соединения 4f-ионов иттриевой группы и некоторых 3d-ионов в

- цитратных водных растворах: Дисс. ... канд. хим. наук. / Н.Е.Журавлева; КГУ. Казань, 1986. 214 с.
- 368.** Иванова В.Ю. Состав, устойчивость и структура тартратов и цитратов алюминия(III), галлия(III), диспрозия(III) в водных растворах: Дисс. ... канд. хим. наук. / В.Ю. Иванова; Казань, 2008. 209 с.
- 369.** Назаров Р.С., Куш С.Д., Кравченко О.В., Фокина Э.Э., Тарасов Б.П. Водород-генерирующие материалы для источников водорода гидрозольного типа. // Водородная экономика, 2010. №6(86). С. 26—32.
- 370.** Francis A.J., Dodge C.J. Influence of Complex Structure on the Biodegradation of Iron-Citrate Complexes. // J. Applied and Environmental microbiology, 1993. V. 59, N 1. P. 109—113.
- 371.** Кольман Я., Рем К.-Г. Наглядная биохимия: Пер. с нем. М.: Мир, 2000. 469 с.
- 372.** Доровских И.В. Кинетика и механизм растворения пассивного хрома и его оксидов: дис. ... канд. хим. наук: 02.00.01, 02.00.04 / Доровских Ирина Викторовна. — М., 2006. 224 с.
- 373.** Попов В.В. Образование и эволюция оксидных наносистем, полученных гидролитической поликонденсацией: дис. ... д-ра. хим. наук: 02.00.01 / Попов Виктор Владимирович. — М., 2011. 403 с.
- 374.** Новиков Г.В. Ионообменные свойства рудных минералов железомарганцевых образований Мирового океана: дис. ... д-ра геол.-минерал. наук: 25.00.05 / Новиков Георгий Валентинович. — М., 2007. 363 с.
- 375.** Минкина Т.М. Соединения тяжелых металлов в почвах Нижнего Дона, их трансформация под влиянием природных и антропогенных факторов: дис. ... д-ра биол. наук: 03.00.27, 03.00.16 / Минкина Татьяна Михайловна. — Ростов-на-Дону, 2008. 483 с.
- 376.** Кужина Г.Ш. Динамика микроэлементов в воде и донных отложениях верховий рек Южного Урала: Белая и Урал: дис. ... канд. биол. наук: 03.00.16 / Кужина Гульнара Шарифовна. — Сибай, 2010. 134 с.

- 377.** Смирнова Н.В. Дисперсные металлические и металлуглеродные композиционные системы для электрокатализа: синтез, морфология, синергетические эффекты: дис. ... д-ра хим. наук: 02.00.05 / Смирнова Нина Владимировна. — Новочеркасск, 2010. 398 с.
- 378.** Скопов С.В. Усовершенствованная сернокислотная технология производства диоксида марганца: дис. ... канд. техн. наук: 05.16.02 / Скопов Сергей Вениаминович. — Екатеринбург, 2009. 156 с.
- 379.** Агеева Ю.С. Влияние кислотно-основных и адсорбционных свойств оксида никеля на кинетику его растворения: дис. ... канд. хим. наук: 02.00.01, 02.00.04 / Агеева Юлия Сергеевна. — Москва, 2007. 245 с.
- 380.** Якушева Е.А. Влияние адсорбции ионов (Co(II) , Cl , SO_4^{2-}) и ЭДТА на кинетику растворения оксидов кобальта: дис. ... канд. хим. наук: 02.00.01, 02.00.04 / Якушева Елена Анатольевна. — Москва, 2006. 241 с.
- 381.** Дремина Ю.А. Исследование кинетики осаждения, растворения оксида меди (II) и адсорбции ионов меди на оксидных сорбентах (CuO , FeOOH , SiO_2): дис. ... канд. хим. наук: 02.00.01, 02.00.04 / Дремина Юлия Алексеевна. — Москва, 2007. 220 с.
- 382.** Кучковская О.В. Взаимодействие оксидов и гидрооксидов алюминия с растворами электролитов в кислых средах: дис. ... канд. хим. наук: 02.00.01 / Кучковская Ольга Валентиновна. — Москва, 2000. 175 с.
- 383.** Пакратов Д.В. Изучение кинетических закономерностей растворения оксидов железа в системе 1-гидроксиэтилидендифосфоновая кислота (ОЭДФ)- HCl - H_2O : дис. ... канд. хим. наук: 02.00.01, 02.00.04 / Пакратов Дмитрий Васильевич. — Москва, 2011. 196 с.
- 384.** Горшенёва В.Ф. Травление окалина низкоуглеродистой стали в растворах фосфорной кислоты: дис. ... канд. хим. наук: 05.17.14 / Горшенёва Валентина Федоровна. — Москва, 2004. 195 с.
- 385.** Артамонова И.В. Использование принципов гетерогенной кинетики растворения карбонатов и оксидов для моделирования коррозионного

поведения стали 10: дис. ... канд. хим. наук: 02.00.01, 02.00.04 /
Артамонова Иная Викторовна. — Москва, 2006. 252 с.

386. Забенькина Е.О. Влияние адсорбции ОЭДФ на кинетику растворения оксидов железа в кислых средах: на примере магнетита: дис. ... канд. хим. наук: 02.00.01, 02.00.04 / Забенькина Екатерина Олеговна. — Москва, 2009. 224 с.