

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

Е. Я. РОДЕ

КИСЛОРОДНЫЕ
СОЕДИНЕНИЯ
МАРГАНЦА



ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР

А К А Д Е М И Я Н А У К С С С Р
ИНСТИТУТ ОБЩЕЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ ИМ. П. С. КУРНАКОВА

Е. Я. РОДЕ

КИСЛОРОДНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ МАРГАНЦА

ИСКУССТВЕННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ,
МИНЕРАЛЫ И РУДЫ



ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР

Москва 1952

Роде, Евгений Яковлевич.

Кислородные соединения марганца : Искусственные соединения, минералы и руды. отв. ред. Г. Г.

Уразов; Акад. наук СССР. Ин-т общей и

неорганической химии им. Н. С. Курнакова.

- Москва : Изд-во Акад. наук СССР, 1952. - 399 с. :

граф. - ред. - Библиография: с. 388-394 (268 назв.) .

УДК 546 Р601

ПРЕДИСЛОВИЕ

Замечательные свойства марганца и его кислородных соединений привели к широкому использованию их в различных отраслях промышленности. Рациональный подход к вопросам использования, к вопросам добычи, обогащения и переработки марганцевых руд настоятельно требует знания не только их химического состава, но и физико-химической природы. Это относится как к исходному минеральному сырью, так и к тем соединениям, которые образуются в процессе его переработки. Определение фазового состава и минеральных составляющих различных руд и горных пород играет большую роль при изучении природы и генезиса месторождений и позволяет дать их правильную геохимическую характеристику.

Уже в 1924 г. академик Н. С. Курнаков писал [1]: «Аналитическая химия с давних пор являлась неразлучной спутницей минералогии и горнозаводского дела. Но в настоящее время, в эпоху необычайного расширения представления о природе вещества, один аналитический путь уже недостаточен, и начинают появляться самостоятельные физико-химические методы, позволяющие значительно раздвинуть границы наших наблюдений и ввести в круг изучения вещества и превращения, бывшие до сих пор недоступными для обычных приемов химико-минералогического исследования. Сюда следует отнести необозримый ряд аморфных (коллоидных) и скрытокристаллических тел, входящих в состав зоны выветривания земной коры, процессы образования силикатных минералов и горных пород, отложения осадков из растворов и т. д.»

Точное установление фазового состава достигается применением различных методов физико-химического анализа, широкое развитие которых достигнуто у нас в Союзе работами школы академика Н. С. Курнакова.

К сожалению, эти методы находят применение в научной работе лишь немногих учреждений: Института общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова Академии Наук СССР, Лаборатории экспериментальной петрографии Института геологических наук Академии Наук СССР, Лаборатории высоких температур ВСЕГЕИ, НИУИФ, ВИМС и др. До сих пор они еще остаются достоянием сравнительно узкого круга исследователей и мало используются при решении как теоретических, так и практических вопросов. Однако сейчас уже настало такое время, когда

целый ряд вопросов химии, минералогии, металлургии, соляного дела и других областей знания не может быть правильно решен без систематического применения этих методов. Методы эти раскрывают такие тонкие различия в природе сложных веществ, которые ускользали при прежних способах изучения.

Проявляя различные степени окисления, марганец образует ряд соединений, физико-химическая природа и взаимные переходы которых весьма своеобразны. Настоящая работа посвящена изложению результатов, полученных в итоге систематического и параллельного применения ряда методов физико-химического анализа к изучению искусственных и природных окисных и гидроокисных соединений марганца и образуемых ими сложных систем. Работ такого рода в литературе еще не имеется. Изложение полученного при исследовании материала и трактовка его с точки зрения физико-химического анализа дают более правильное и глубокое освещение наблюдаемых здесь соотношений. В итоге работы получен обширный материал по вопросу о физико-химической природе кислородных соединений марганца, позволивший решить ряд спорных вопросов по химии этих соединений и дать их рациональную классификацию.

В настоящей работе я не останавливаюсь на каталитических, сорбционных, деполаризационных и некоторых других свойствах изученных соединений, так как этому вопросу должно быть посвящено специальное сообщение.

Одним из основных методов, примененных при исследовании, был термический анализ (определение кривых нагревания и охлаждения). В итоге работ советских ученых показано, что получение дифференциальных кривых нагревания при прямолинейном возрастании температуры позволяет констатировать даже самые незначительные термические эффекты, связанные с превращениями в веществе.

В итоге применения термографии в нашей стране был получен богатый материал о физико-химической природе кристаллических, скрытокристаллических и коллоидных образований, позволяющий делать определенные заключения о поведении веществ при нагревании, констатировать присутствие в образце той или иной фазы, обнаруживать реакции взаимодействия между взятыми твердыми веществами, подойти к количественному определению состава твердых фаз и пр.

Необходимость параллельного применения при исследовании различных методов физико-химического анализа начинает осознаваться и за рубежом, где в последнее время уже появляются работы, выполненные с параллельным применением этих методов и, в частности, с применением термографии. Однако здесь, как и в других областях науки и техники, в полной мере проявляется традиция иностранной литературы, заключающаяся в замалчивании работ советских ученых. Это замалчивание является одной из форм фальсификации истории науки. Следует отметить, что работы иностранных авторов по термическому анализу во многих случаях находятся на недостаточно высоком уровне. В частности, можно ука-

зять на работу Мак Мурди и Головато [2] по изучению модификаций дву-
окисл марганца, опубликованную в «Журнале исследований американ-
ского бюро стандартов» в 1948 г. Применение термографии в руках ука-
занных исследователей не дало положительных результатов при решении
вопроса о физико-химической природе и взаимных соотношениях различ-
ных кислородных соединений марганца, как будет показано нами
далее.

Считаю своим приятным долгом выразить благодарность сотрудникам
по работе, благодаря труду и настойчивости которых удалось значитель-
но продвинуться в изучении сложной области кислородных соединений
марганца: В. Г. Кузнецову за рентгеновские исследования образцов,
начатые ранее Г. М. Поповым; В. П. Васильевой, З. С. Головлевой и
А. Г. Растрепиной, выполнившим ряд синтезов, химический и термический
анализы исследованных образцов; Т. В. Роде за тензиметрические ис-
следования и ряд синтезов при высоких давлениях и температуре;
А. Г. Бетехтину и А. П. Суслову за минераграфические исследования
некоторых образцов.

Выражаю благодарность дирекции Геологического музея Академии
Наук СССР и Музея Ленинградского горного института, предоставившим
мне для исследования ряд образцов природных минералов и руд.

Большая помощь была оказана мне Т. В. Роде при оформлении работы
и подготовке ее к печати.

Я буду удовлетворен, если в итоге работы мне удалось внести большую
ясность в химию кислородных соединений марганца и этим оказать по-
сильную помощь в познании этих соединений не только химикам, но и
минералагам, геохимикам и геологам и, таким образом, оправдать отзыв
академика А. Е. Ферсмана [3, стр. 133] о ранее опубликованных частич-
ных результатах настоящей работы.

Результаты, полученные нами, наглядно свидетельствуют о том, на-
сколько важно систематическое и совместное применение методов физико-
химического анализа при исследовании таких сложных объектов, как
кислородные соединения марганца.

Проф. Е. Я. Роде

I. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

Развитие учения об окислах и их гидратах сыграло очень видную роль в истории химии. Наш великий соотечественник М. В. Ломоносов в 1756 г., именно на основании опытов окисления металлов в запаянных стеклянных сосудах, нашел, что «без пропущения внешнего воздуха вес сожженного металла остается в одной мере», и на основании этого первый сформулировал основной закон природы — закон сохранения материи.

Эти опыты с параллельным нагреванием металлов в закрытых сосудах и на воздухе привели в дальнейшем к представлению об окислах как соединениях металлов с кислородом. Высшие кислородные соединения элементов дали Д. И. Менделееву, творцу периодической системы элементов, основание для разделения всех элементов на группы. Помимо высших кислородных соединений, типичных для каждой группы периодической системы, элементы некоторых групп могут образовывать окислы и с более низкой валентностью, иногда весьма сложного состава. В сочетании с водой окислы образуют гидраты постоянного и переменного состава.

Изучение окислов и гидроокислов различных элементов представляет значительный интерес как в теоретическом, так и в практическом отношении. Вещества эти сложны для исследования вследствие многообразия наблюдаемых здесь явлений: существования у ряда элементов различных степеней окисления, амфотерности, наличия полиморфных превращений и активных состояний, образования и старения коллоидных осадков и т. п.

В течение последнего времени в области изучения окислов и их гидратов получены ценные результаты.

До начала двадцатого столетия главное внимание химиков было обращено на изучение соединений определенного стехиометрического состава, подчиняющихся закону кратных отношений. В настоящее время надо признать, что нестехиометрические соединения с непрерывным изменением состава твердой фазы, как например изоморфные смеси и твердые растворы, заслуживают не меньшего внимания. С этой точки зрения представляют большой интерес соединения с переменным содержанием кислорода, например, окисные соединения никеля, кобальта, сурьмы, изученные нами окислы свинца [4] и др. Интересным примером соединений с переменным содержанием воды являются изученные нами [5, 6, 7] природные гидраты окислов железа.

Настоящая работа посвящена изложению результатов, полученных в итоге физико-химического изучения искусственных и природных окисных и гидроокисных соединений марганца. Вопрос о физико-химической природе последних уже издавна интересовал многих исследователей. В результате значительного числа работ, посвященных этому вопросу,

накоплен довольно обширный фактический материал о природе и свойствах окисных и гидроокисных соединений марганца, общее число которых, по литературным данным, превышает 150.

Эти соединения, синтезированные в разнообразных условиях, весьма сильно различаются друг от друга по своим химическим и физическим свойствам. В частности, для соединений, содержащих четырехвалентный марганец, различие в свойствах и колебания в составе вызываются не только существованием двуокиси марганца в различных модификациях, но и образованием соединений четырехвалентного марганца как с низшими окислами марганца, так и с окислами других металлов. Если же принять во внимание, что наряду с этими высшими кислородными соединениями возможно образование соединений марганца низших степеней окисления, могущих в сочетании с первыми давать смеси и твердые растворы, то станет ясным, насколько сложен вопрос о физико-химической природе веществ рассматриваемого класса. Сложность соотношений, наблюдаемых у природных соединений марганца, блестяще показана академиком В. И. Вернадским [8].

Имеющиеся литературные данные, полученные главным образом в итоге применения препаративных методов исследования, далеко недостаточны для познания истинной физико-химической природы рассматриваемого класса веществ; познание это, однако, необходимо для выяснения химии, классификации, генезиса и технического использования их в промышленности.

В истории развития наших знаний о природе различных веществ (окислов, гидроокислов, различных минералов, руд и др.) можно отметить два периода. В первый период, когда для выяснения природы изучаемого объекта пользовались только обычными химико-минералогическими методами исследования, были установлены различные разновидности минералов, как, например, группы окислов и гидратов окислов железа, алюминия, марганца и других элементов. Второй период начинается со времени применения к изучению этих объектов различных методов физико-химического анализа, «позволяющих значительно раздвинуть границы наших наблюдений и ввести в круг изучения вещества и превращения, бывшие до сих пор недоступными для обычных приемов химико-минералогического исследования» [1].

В настоящее время методы физико-химического анализа играют ведущую роль при разрешении ряда научных и технических проблем. Особенно важна роль этих методов при определении фазового состава механических тонкодисперсных синтетических и природных минеральных смесей (гидроокислы и руды железа, глины, бокситы и др.), когда применение обычных методов исследования (химического, кристаллооптического) или не дает достоверных результатов или вообще невозможно.

К последней группе веществ должны быть отнесены также искусственные и природные кислородные соединения марганца различной степени окисления. Для выяснения физико-химической природы этих соединений нами был проведен синтез как безводных, так и гидратированных кислородных соединений различных типов. Полученные синтетические препараты, а также природные соединения были подвергнуты изучению различными методами. Наряду с химическим были применены методы физико-химического анализа: термический, тензиметрический и рентгеновский, изучение кривых время — состав (изотерм) и диаграмм состав — температура. Для некоторых синтетических и природных образцов была измерена магнитная восприимчивость. Ряд природных образцов был исследован также минераграфически.

Одним из основных методов, примененных нами при исследовании, был термический анализ — определение кривых нагревания и охлаждения. Хорошая воспроизводимость указанных кривых является надежным диагностическим средством для характеристики и идентификации веществ, претерпевающих при нагревании превращения, связанные с выделением или поглощением тепла.

Термические эффекты, наблюдаемые на дифференциальных кривых нагревания, могут отвечать диссоциации, полиморфному превращению, окислению, восстановлению, взаимодействию в твердом состоянии, кристаллизации из аморфного состояния, плавлению нагреваемого вещества и др. Число, характер и температуры термических эффектов, получающихся на термограммах, зависят от природы топохимических реакций, имеющих место при нагревании и определяемых физико-химической природой исходного вещества.

Эти эффекты, полученные при определенных условиях нагревания, для данного вещества столь же характерны, как и линии на его рентгенограмме, и могут рассматриваться как его определенная характеристика. Кривые нагревания могут служить, таким образом, надежным средством для определения типов минералов и руд и примесей в них. Термический анализ приобретает особенно важное значение при исследовании и определении фазового состава тонкодисперсных и аморфных веществ, применение к которым других методов исследования не дает достоверных результатов.

Кривые нагревания записывались на регистрирующем пирометре академика Н. С. Курнакова с применением платино-платинородиевой термопары. Нагревание печи регулировалось автоматически при помощи потенциал-регулятора таким образом, чтобы температура печи возрастала равномерно, т. е. изменение температуры было постоянным во времени (нагревание по прямой). Одновременно с обычной записью велась запись и дифференциальной кривой нагревания. Скорость нагревания составляла от 5 до 8° в мин.; величина навески от 0,5 до 2 г. Подробное изложение методики получения термограмм дано в опубликованной нами совместно с Л. Г. Бергом и А. В. Пиколовским монографии [9].

Несмотря на хорошую воспроизводимость термограмм для одного и того же образца, в ряде случаев, однако, наблюдаются довольно заметные колебания в положении температур диссоциации и других превращений у одних и тех же соединений различного происхождения или у различных образцов одного и того же минерала или руды. Колебания эти обусловлены неодинаковым физическим состоянием образцов, зависящим от условий синтеза или образования их в природе. Такие факторы, как степень дисперсности, наличие или отсутствие примесей и в связи с этим наблюдаемый у некоторых образцов период индукции при протекании процессов диссоциации, могут влиять на положение температурных эффектов.

Положение, высказанное Б. Ф. Ормонтом [10] и М. А. Хавчанкяном и Б. Ф. Ормонтом [11] относительно влияния природы газовой фазы на температуры кристаллизации твердых фаз, частично подтверждается также полученными нами данными.

После того как в итоге термографического исследования устанавливалось наличие каких-либо процессов, имеющих место при нагревании, расшифровка и выяснение природы этих процессов проводились комплексным применением физико-химических и минералогических методов. Были изучены изотермы (кривые время — состав) и изобары (диаграммы состав — температура) как в обычных условиях при нагревании на воздухе, так в некоторых случаях и при нагревании в вакууме. Наряду с

химическим проводился и рентгеновский анализ продуктов, образующихся при нагревании до различных температур.

Изотермы дают возможность судить о кинетике процессов диссоциации. Для получения изотерм исследуемые образцы подвергались термической обработке в печи-термостате при постоянных температурах, начиная от 100 до 1100°, в течение определенного времени и затем взвешивались. После достижения равновесия при заданной температуре для определения состава и природы образовавшихся фаз производился химический анализ и снималась рентгенограмма полученного препарата.

Методика работы с целью получения изотерм приведена в нашей совместно с Б. П. Кротовым, А. А. Подсятник и В. П. Рыловниковой монографии по исследованию железных руд [6].

Топохимические реакции, имеющие место при диссоциации, требуют для полного своего завершения и установления равновесия довольно значительного времени. В итоге изучения зависимости между временем и изменением состава вещества при данной температуре был получен ряд изотерм. Тангенс угла наклона касательной к любой точке изотермы дает возможность судить о скорости реакции в данный момент времени. Задавая температуры нагревания сначала в широких пределах, выбираемых на основании термографических данных, а затем суживая эти пределы температур для ряда исследованных препаратов, были получены серии (пучки) изотерм. В области температур, где данное соединение устойчиво и не происходит изменения его состава, изотермы располагаются густо. В областях, где вследствие диссоциации имеет место значительное изменение состава, пучки изотерм удалены друг от друга и имеются разрывы в их расположении. При наличии непрерывного процесса диссоциации изотермы располагаются более или менее равномерно.

По ходу изотерм можно установить время достижения равновесия, а по взаимному их расположению — судить о температурах, при которых имеет место интенсивный процесс диссоциации или при которых процесс диссоциации не идет или замедлен. В последнем случае на соответствующих графиках получается сгущенные изотерм. Таким образом, взаимное расположение изотерм друг относительно друга дает возможность судить о поведении вещества при нагревании и о физико-химической природе имеющих место процессов.

На основании физико-химического изучения препаратов, полученных в итоге изотермического разложения, могут быть построены диаграммы состав — температура (изобары) для исследуемых веществ. Рассмотрение этих диаграмм дает полное представление о природе процессов, имеющих место при термической обработке образцов при все возрастающих температурах, и о физико-химической природе образующихся при этом фаз.

Тензиметрические определения изотерм и политерм упругости диссоциации были проведены в тензизвдиометре с кварцевым сосудом, служившим для помещения навески. Сосуд с навеской помещался в печь, нагревание которой регулировалось контактным гальванометром. Упругость диссоциации измерялась непосредственно ртутным манометром. Выделявшиеся пары воды поглощались фосфорным ангидридом, помещенным в припаянную к тензизвдиометру посуде.

Рентгенографическое исследование препаратов было произведено В. Г. Кузнецовым по методу порошков на железном антикатоде в камерах конструкции ЛФТИ с диаметром кассеты 57,3 мм. Во время экспозиции образцы порошков, наклеенные при помощи спирто-эфирного раствора коллодия на тонкую стеклянную нить, вращались. Расшифровка проводилась сравнением с рентгенограммами эталонов.

Измерения магнитной восприимчивости* ряда синтетических и природных образцов были произведены по методу «цилиндра» [12].

Ниже, в начале каждой главы приводится общий обзор имеющихся литературных данных о природе рассматриваемого соединения, а затем в разделе «Экспериментальная часть» — результаты собственных исследований.

Некоторые из окислов и гидроокислов марганца могут быть синтезированы, а также встречаются в природных условиях в виде различных полиморфных модификаций. Для обозначения различных форм таких веществ нами применены обозначения α , β и γ , начиная с формы, более устойчивой при низких температурах при атмосферном давлении. Исключением из этого правила составляет обозначение γ -модификации MnO_2 , которая менее устойчива по сравнению с β -модификацией двуокиси марганца. Обозначение это сохранено нами как общепринятое в литературе.

* Измерения эти были выполнены Б. Н. Рабянович, которой мы выражаем благодарность.

II. ОСНОВНЫЕ КИСЛОРОДНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ МАРГАНЦА

1. Краткий обзор кислородных соединений марганца

Изучению свойств как искусственных, так и природных соединений марганца посвящено много работ, однако химия и минералогия этих соединений продолжают оставаться полностью еще не выясненными. Решение вопроса о физико-химической природе этих соединений значительно более сложно, чем, например, для соответствующих соединений железа [5, 6], так как марганец дает ряд устойчивых кислородных соединений различной валентности, и некоторые из них являются амфотерными.

Закись марганца обладает основными свойствами и при растворении в кислотах образует соли двухвалентного марганца. В природе ряд закиси представлен безводной закисью — манганозитом и соответствующим ему моногидратом, встречающимся в виде двух полиморфных модификаций — пирохронта и бекстремита.

Окись марганца Mn_2O_3 , обладая слабоосновными свойствами, дает при взаимодействии с кислотами мало устойчивые соли трехвалентного марганца. Соли эти не прочны; они устойчивы лишь в присутствии некоторого избытка кислоты. При разбавлении водных растворов этих солей либо выпадает гидрат трехокиси марганца, либо они распадаются с образованием соли двухвалентного марганца и гидратированной двуокиси. Некоторые авторы считают, что трехокись марганца наряду с основными может проявлять и слабо выраженные кислотные свойства и образует соответствующие соли или сложные окислы.

Двуокись марганца — амфотерный окисел и обладает как основными, так и кислотными свойствами. Проявляя основные свойства, она образует с кислотами мало прочные соли четырехвалентного марганца, которые легко разлагаются водой с образованием гидратированной двуокиси марганца. Последняя может быть рассматриваема как марганцоватистая кислота, образующая соответствующие соли.

Соединения шести- и семивалентного марганца обладают лишь кислотными свойствами. Марганцовистый ангидрид $Mn^{6+}O_3$ и отвечающая ему кислота в свободном состоянии не получены; марганцовый ангидрид $Mn_2^{7+}O_7$ и отвечающая ему кислота не устойчивы. Эти соединения образуют соли — марганцовистокислые, или манганаты, и марганцовокислые, или перманганаты. Соли шестивалентного марганца — манганаты (аналогично трехвалентным) в кислых растворах распадаются на соединения низшей (четыре) и высшей (семи) валентности. В итоге выпадает осадок двуокиси, а в растворе образуется перманганат.

Валентность марганца в упомянутых выше соединениях равна двум, трем, четырем, шести и семи. Однако в литературе приводятся соединения, в которых она равна единице и пяти. Так, например, считают, что валентностью равной единице марганец обладает в некоторых планистых соедине-

вещи [13, 14]. Часто встречаются, как показали исследования последнего времени, соединения с пятивалентным марганцем. В частности, было показано [15, 16], что в образующихся при сплавлении соединений марганца с содой и селитрой синих или зеленых сплавах марганец содержится в пятивалентной форме.

Кроме простых окислов, отвечающих определенным степеням окисления марганца, имеется еще сложный окисел гаусманит Mn_3O_4 , содержащий ионы марганца различной валентности (двух- и четырехвалентные).

Помимо вышеупомянутых кислородных соединений в химической литературе описываются еще промежуточные между MnO и MnO_2 окислы. Состав и молекулярные формулы этих соединений в большинстве случаев выведены на основании одного лишь химического анализа препаратов без подробного их физико-химического изучения.

Известны минералы, отвечающие различным окислам и гидроокислам марганца. Минералы эти, за исключением наиболее редко встречающихся, следующие:

Мавганозит	MnO
Пирохроит	$MnO \cdot H_2O$
Гаусманит	Mn_3O_4
Биксбит	$(Mn, Fe)_2O_3$
Браунит	$3(Mn, Fe)_2O_3 \cdot MnSiO_3$
Манганит	$MnO \cdot OH$
Гроутит	$MnO \cdot OH$ (диморфен манганиту)
Пиролоюзит	MnO_2
Рамделлит	MnO_2 (диморфен пиролоюзиту)
Вернадит	$MnO_2 \cdot nH_2O$ [17, 18]
Криптомелан	KR_8O_{16} (?), где R — главным образом Mn^{4+} , а также Mn^{2+} , Zn и Co [19]
Голландит	BaR_8O_{16} (?), где R — главным образом Mn^{4+} , а также Fe^{3+} , Mn^{2+} и Co [19]
Псиломелан (бариевый псиломелан, романшит) . . .	$BaR_8O_{16} \cdot 2H_2O$ (?), где R — главным образом Mn^{4+} , а также Mn^{2+} и Co [19]
Рансьеит	$(Ca, Mn^{2+})Mn_4^{4+}O_9 \cdot 3H_2O$ (?) [19]
Минералы псиломеланового типа, асболаны и др.	

Одни из перечисленных выше минералов отвечают простым окислам (MnO , Mn_2O_3 , MnO_2) и содержат марганец одной и той же валентности, другие являются сложными окислами, в которых содержится марганец различной валентности (например, Mn^{2+} и Mn^{4+} в гаусманите), и, наконец, ряд минералов, в которых наряду с марганцем различной валентности содержатся окислы посторонних металлов, например: в криптомелане — K_2O , в рансьеите — CaO , в асболанах окислы кобальта и никеля и др. Последние из указанных минералов входят в большую группу минералов псиломеланового типа, которая содержит различные минералы или их смеси и состав которых не может быть выражен определенной химической формулой.

Наиболее важными природными соединениями марганца являются соединения четырехвалентного марганца — двуокись марганца и ее производные. Двуокись марганца встречается в природе в виде минерала пиролоюзита (полианита) и полиморфной его разновидности — рамделлита. В зоне

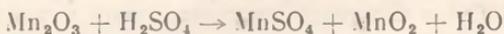
окисления земной коры пиролюзит — самый устойчивый из всех окисных марганцевых минералов. Наряду с пиролюзитом здесь имеют широкое распространение продукты выветривания карбонатов и силикатов марганца и соединения псиломеланового типа.

2. Аналитическое определение различных окислов марганца при их совместном присутствии

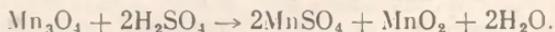
Вопрос об аналитическом определении марганца различной степени окисления и о содержании отдельных окислов его в их смеси представляет большой интерес. В качестве примера укажем на важное значение определения содержания двуокси марганца в образцах активной двуокиси, применяемых в качестве деполяризатора в гальванических элементах. Еще в 60-х годах прошлого столетия был предложен метод определения окислов MnO_2 и Mn_2O_3 в их смеси на основании определения содержания активного кислорода и общего содержания закиси марганца. Ввиду того, что метод этот сложен и продолжителен, его обычно заменяют прокаливанием осадка до белого каления ($1000-1100^\circ$) для перевода его в Mn_3O_4 и определением в последнем содержания активного кислорода. Таким образом, метод сводится к определению активного кислорода в исходном образце и в образце, переведенном прокаливанием в гаусманит.

Как увидим ниже, двуокись марганца при нагревании до высоких температур распадается с последовательным образованием окислов Mn_2O_3 и Mn_3O_4 . Такое поведение MnO_2 при нагревании послужило основанием для метода определения содержания различных окислов марганца в их смеси. Так Мейер и Кантерс [20, 21] нашли, что препараты искусственной двуокиси, полученные термическим разложением азотнокислого марганца и восстановлением раствора перманганата калия сернистым газом, после 6—8-часового нагревания при $600-650^\circ$ количественно переходят в Mn_2O_3 . Дальнейшее превращение трехокси в Mn_3O_4 имеет место после 2-часового нагревания ее при 1000° . Таким образом, при наличии смеси окислов MnO_2 , Mn_2O_3 и Mn_3O_4 , определяя потерю в весе при 600 и 1000° , согласно утверждению вышеуказанных авторов, можно рассчитать содержание каждого из окислов в смеси.

Кроме того, содержание каждого из вышеуказанных компонентов в смеси может быть рассчитано, согласно тем же авторам, если определить количество активного кислорода, общее содержание марганца и то количество марганца, которое переходит в раствор при обработке смеси окислов разбавленной серной кислотой, согласно уравнениям



и



Эти определения могут быть заменены также следующими: определением активного кислорода, количества марганца, переходящего в раствор при обработке разбавленной серной кислотой, и количества кислорода, выделяющегося при прокаливании смеси окислов при 1000° .

Однако при исследовании вопроса о возможности применения вышеуказанного метода для определения действительного содержания двуокиси марганца в *природных* образцах пиролюзита Дрочманом [22] было найдено, что после нагревания до 600° состав вещества не отвечает точно формуле Mn_2O_3 , и превращение MnO_2 в Mn_2O_3 , а затем в Mn_3O_4 идет

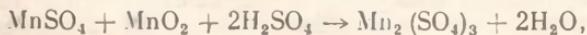
Постоянство веса наступает лишь после нагревания при 800° в течение 4—5 час., и при этом, по мнению автора, здесь образуется Mn_3O_4 . В итоге автор, однако, приходит к заключению, что из данных нагревания гидроксидита при 800° до постоянства веса и определения активного диоксида можно, при известных допущениях, найти действительное соотношение двуокиси, для определения которой автором построены специальные графики. Получаемые при этом результаты являются приблизительно, так как здесь не принимается во внимание возможное наличие в образцах гаусманита, а также возможное присутствие в некоторых образцах железа в виде Fe_3O_4 .

В дальнейшем при применении вышеуказанного метода к исследованию искусственных препаратов двуокиси марганца было найдено [23], что образование Mn_3O_4 происходит при нагревании их не до 800° , а до 950 — 1100° ; переход же MnO_2 в Mn_2O_3 имеет место при переменной температуре. Кроме того, при 800° препараты еще могут содержать и воду. Было также найдено, что хотя количественное разложение образовавшейся при прокаливании трехокси марганца разбавленной серной кислотой и имеет место, однако, вследствие сильной адсорбции образовавшимся осадком двуокиси ионов двухвалентного марганца, точное определение действительного содержания в препаратах двуокиси марганца таким методом не возможно.

Указанные выше методы раздельного определения окислов марганца в их смеси являются методами косвенными и, таким образом, недостаточны и неточны. Поэтому большой интерес представляет метод прямого определения различных окислов марганца, предложенный А. М. Занько и В. Ф. Стефановским [24]. Метод основан на последовательном избирательном извлечении отдельных окислов марганца специальными для каждого из них реагентами.

Закись марганца, искусственно полученная авторами [24], быстро растворялась на холоду в растворах хлористого аммония. Гаусманит, полученный при прокаливании двуокиси марганца, при определенных условиях отдает, как показали авторы, закись марганца при обработке его раствором смеси хлористого аммония и аммиака. Трехокись марганца, также получаемая в результате термического разложения двуокиси, не разлагается указанными растворами при тех же условиях обработки. Ее извлекают смесью 2 н. серной и плавиковой кислот, которые в свою очередь не действуют на двуокись. Таким образом, сначала извлекают закись марганца, заключающуюся в смеси окислов как в свободном, так и в связанном состоянии в виде гаусманита, которому авторы приписывают структурную формулу $Mn^{2+}(Mn^{3+}O_2)_2$, считая, таким образом, что в нем наряду с ионами двухвалентного существуют и ионы трехвалентного марганца. Затем извлекают ионы трехвалентного и, наконец, четырехвалентного марганца.

Э. И. Эрнстави и Д. Н. Барнабшвили [25], считая, что изложенный выше метод А. М. Занько и В. Ф. Стефановского [24] слишком трудоемок, находят возможным при исследовании марганцовых руд отказаться от предварительной обработки руд растворами хлористого аммония и аммиака для извлечения закиси марганца. Исследуемые образцы растворяются сразу в смеси серной и плавиковой кислот для извлечения трехвалентного марганца. Однако необходимо отметить, что если в исследуемых образцах присутствует гаусманит, то сульфат закиси марганца, образующийся при растворении, может взаимодействовать с двуокисью марганца по следующему уравнению:



и это приведет к неправильным результатам в определении содержания трехвалентного марганца.

Дальнейшие исследования показали [26,27], что метод избирательного извлечения отдельных оксидов марганца, предложенный А. М. Занько и В. Ф. Стефановским [24], требует дальнейшего улучшения и подыскания лучших реагентов для извлечения отдельных оксидов.

А. В. Зверев и В. З. Митрофанова [26] показали, что для извлечения закиси марганца целесообразнее применять растворы не хлористого, а сернистого аммония.

А. К. Лаврухина [27], изучая растворимость различных оксидов марганца в растворах хлористого и сернистого аммония эквивалентной концентрации, пришла к тому же выводу и тоже считает более целесообразным применение растворов не хлористого, а сернистого аммония. Скорость растворения закиси марганца в растворах последнего оказалась больше, чем в растворах хлористого аммония той же концентрации. Кроме того, было установлено, что при применении в качестве растворителя растворов хлористого аммония и при нагревании смеси оксидов на водной бане в раствор переходят не только MnO , но и заметные количества Mn_2O_3 и MnO_2 , что объясняется действием соляной кислоты, получающейся в результате гидролиза хлористого аммония при нагревании.

А. К. Лаврухиной было также установлено, что растворимость двуокиси марганца в растворителе, предложенном Занько и Стефановским для разделения трех- и четырехвалентного марганца, т. е. в смеси серной и плавиковой кислот, достигает заметной величины (4—6%) и что он, таким образом, мало пригоден для разделения Mn_2O_3 и MnO_2 . Учитывая имевшиеся литературные данные об образовании устойчивого в сернокислых растворах комплекса трехвалентного марганца с фосфорной кислотой, для отделения Mn_2O_3 от MnO_2 был применен раствор метафосфорной кислоты в концентрированной серной кислоте. В итоге применительно к синтетическим смесям, содержащим MnO , Mn_2O_3 и MnO_2 , был предложен метод раздельного определения этих оксидов посредством последовательного растворения закиси марганца в растворе сернистого аммония и трехокси — в растворе метафосфорной кислоты в концентрированной серной кислоте. Остающаяся в остатке двуокись марганца определялась оксалатным методом. Эта же методика была применена А. К. Лаврухиной и к анализу природных марганцевых руд. Условия проведения анализа при наличии в смесях гаусманита автором не рассмотрены.

В последнее время Фаيفом [28] был применен аналитический метод определения ионов четырехвалентного марганца наряду с ионами трехвалентного марганца, основанный на способности ионов трехвалентного марганца к образованию устойчивых комплексных ионов с ацетилацетоном.

Химический анализ синтетических препаратов в наших исследованиях заключался в определении общего содержания марганца и активного кислорода. Марганец определялся посредством осаждения его раствором двузамещенного фосфата аммония и переводом осадка в профосфат прокаливанием [29].

Определение активного кислорода производилось двумя методами — оксалатным [29, стр. 537] и иодометрическим [30]. В первом случае после растворения навески в избытке раствора щавелевокислого натрия с серной кислотой избыток неизрасходованного оксалата оттитровывался перманганатом калия. При применении второго метода выделявшийся иод титровался раствором гипосульфита натрия с крахмалом в качестве индикатора.

Анализы природных минералов и руд на содержание других элементов производился по общепринятым методам [31]. В некоторых случаях

... природных руд общее содержание марганца определялось объемом титрования раствором перманганата калия. Во избежание адсорбции ионов марганца выпавшей двуокисью титрование проводилось в присутствии ионов цинка, которые, адсорбируясь осадком, препятствуют адсорбции марганца [32]. Чтобы избежать образования осадка, в конце титрования раствор подкислялся уксусной кислотой.

Вместо с определением общего содержания марганца и активного кислорода для сопоставления с данными физико-химического исследования в некоторых случаях были проведены опыты аналитического разделения окислов марганца различной валентности. Полученные при этом данные, хотя и находятся в согласии с результатами анализа тех же образцов методами физико-химического анализа, однако вопрос раздельного определения окислов марганца различной степени окисления при их совместном присутствии аналитическим путем считать решенным. Он требует дальнейшего уточнения, в особенности в применении к анализу природных марганцовых руд.

3. Термический анализ основных кислородных соединений марганца

Прежде чем перейти к рассмотрению результатов, полученных при применении методов физико-химического анализа к синтетическим препаратам, минералам и рудам, рассмотрим вкратце процессы термического разложения и термограммы, отвечающие основным марганцовым кислородным соединениям, как то: пиролюзиту, т. е. β -модификации двуокиси марганца, α - и β -модификациям трехокси и гаусманиту Mn_2O_4 . Полученные термограммы этих соединений играют роль эталонов при определении фазового состава изучаемых соединений. Детальная же характеристика характера процессов и заключение о физико-химической природе фаз, образующихся при нагревании, может быть произведено при комплексном использовании других методов.

Выбранные нами в качестве эталонов термограммы основных кислородных соединений марганца были записаны при нагревании образцов в вакууме для избежания окисления препаратов кислородом воздуха во время записи термограмм.

На фиг. 1 приведены записанные в вакууме термограммы для указанных выше кислородных соединений. Здесь, как и на всех последующих фигурах, цифрами без значков обозначены дифференциальные термограммы, т. е. дифференциальные кривые нагревания; цифрами с буквой *a* обозначены обычные кривые нагревания; цифрами со значком ' — соответствующие кривые охлаждения.

Вакуумная термограмма I—I (фиг. 1) отвечает образцу синтетического препарата 1/42 (табл. 20, стр. 161) β -модификации MnO_2 , полученной термическим разложением нитрата марганца. Имеющиеся на термограмме эндотермические эффекты отвечают: первый, при 460—590°, диссоциации двуокиси с образованием трехокси β - Mn_2O_3 , второй, при 895—950°, разложению получившейся трехокси с образованием гаусманита Mn_2O_4 , а третий, при 1190—1205°, как было показано автором в сотрудничестве с Т. В. Роде раньше [33, стр. 82], обратимому полиморфному превращению образовавшегося гаусманита. На обратимость этого превращения указывает экзотермический эффект при 1203°, имеющийся на кривой охлаждения I'—I' этого образца.

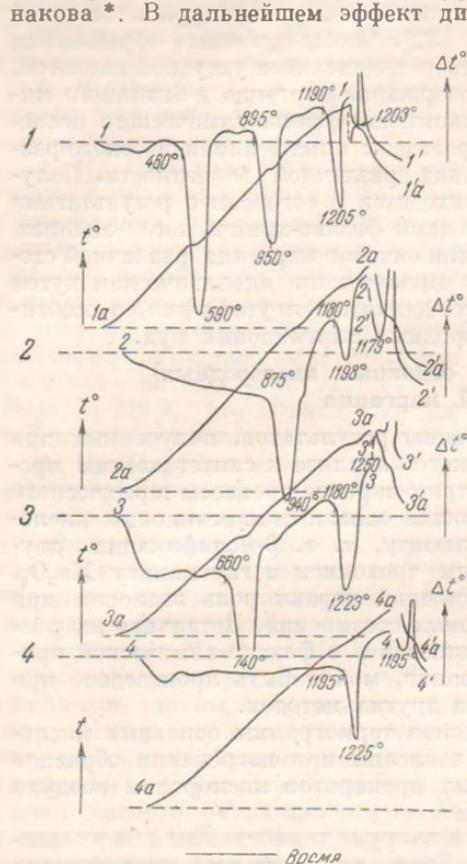
Трехокись марганца β - Mn_2O_3 , получающаяся в итоге диссоциации пиролюзита, по своей физико-химической природе не отвечает природному брауниту, как это принималось до сих пор некоторыми авторами, а также и нами в ранее опубликованной работе [34].

Для трехокиси марганца, существующей в виде двух модификаций α и β и заключающей трехвалентный марганец, нами для отличия от браунита предлагается название α - и β -курнакит по имени академика Н. С. Курнакова*. В дальнейшем эффект диссоциации пиролюзита будет называться нами пиролюзитовым, а эффект диссоциации α - или β -курнакита — α - или β -курнакитовым соответственно; эффект, отвечающий полиморфному превращению гаусманита — гаусманитовым.

Вакуумная термограмма 2—2 (фиг. 1) относится к препарату 2/218 β -модификации курнакита, полученному прокаливанием природного пиролюзита 6/18 (табл. 18, стр. 158) при 770°. Она имеет два эндотермических эффекта: первый, β -курнакитовый, при 875—940° отвечает диссоциации β -курнакита с образованием гаусманита, второй, гаусманитовый, при 1180—1198° отвечает обратимому полиморфному превращению гаусманита.

Вакуумная термограмма 3—3 (фиг. 1) относится к α -модификации курнакита (препарат 270), полученной нагреванием в вакууме при 410° образца 8/66 (табл. 12, стр. 97) природного манганита $MnO \cdot OH$. На ней тоже имеются два эндотермических эффекта: первый — разложения α -курнакита, и второй — превращения гаусманита. Эффект разложения α -курнакита лежит более чем на 200° ниже, чем эффект разложения β -курнакита. Он расположен здесь при 660—740°. Таким образом, температура курнакитового эффекта на термограмме легко может служить для распознавания модификаций курнакита.

Вакуумная кривая нагревания 4—4 (фиг. 1) относится к препарату 1/231 (табл. 4, стр. 46) синтетического гаусманита Mn_2O_4 , полученного прокаливанием препарата 1/42 β - MnO_2 при 970°. На ней имеется лишь один обратимый эндотермический гаусманитовый эффект при 1195—1225°, отвечающий его полиморфному превращению. Небольшие колебания в значениях начала температур одних и тех же эффектов (например, гаусманитового при 1180 и 1195°) у различных образцов вполне возможны и объясняются не полной физической и химической тождественностью препаратов.



Фиг. 1. Термограммы основных кислородных соединений марганца

1 — препарат 1/42, β -модификация двуокиси марганца — β - MnO_2 ; 2 — препарат 2/218, β -курнакит — β - Mn_2O_3 ; 3 — препарат 270, α -курнакит — α - Mn_2O_3 ; 4 — препарат 1/231, β -гаусманит — β - Mn_2O_4 .

Вакуумная кривая нагревания 4—4 (фиг. 1) относится к препарату 1/231 (табл. 4, стр. 46) синтетического гаусманита Mn_2O_4 , полученного прокаливанием препарата 1/42 β - MnO_2 при 970°. На ней имеется лишь один обратимый эндотермический гаусманитовый эффект при 1195—1225°, отвечающий его полиморфному превращению. Небольшие колебания в значениях начала температур одних и тех же эффектов (например, гаусманитового при 1180 и 1195°) у различных образцов вполне возможны и объясняются не полной физической и химической тождественностью препаратов.

Подробное рассмотрение процессов, имеющих место при нагревании указанных выше препаратов, будет дано ниже.

* Название курнакит введено нами для отличия от термина курнаковит для гексабората магния $Mg_2B_4O_{11} \cdot 13H_2O$, названного также по имени академика Н. С. Курнакова.

III. ЗАКИСЬ МАРГАНЦА, ЕЕ ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА

А. ОБЩИЙ ОБЗОР

Систематическое изложение результатов, полученных при физико-химическом изучении кислородных соединений марганца, мы начнем с соединений, отвечающих его высшей степени окисления — закиси марганца и продуктов ее окисления. Закись марганца является высшим окислом марганца. В природе она встречается в виде минерала манганозита наряду с другими марганцовыми соединениями в доломитах, содержащих марганец. Кристаллы манганозита кубические. Они изоморфны с периклазом MgO и бунзенитом NiO .

В табл. 2, графа 1 (стр. 35) приведены рентгеновские данные для MnO , синтезированной термическим разложением углекислого марганца в вакууме.

Решетка ее кубическая, типа поваренной соли с параметром a равным $4,431 \text{ \AA}$ Блану и Венеру [35]. Близкие к этому значения для параметра решетки элементарного куба получены и другими авторами [36, 37]. Константа восприимчивости MnO при 25° равна $67,7 \cdot 10^{-6}$ [37]. Изменение удельной теплоемкости (при $115, 9^\circ K$) указывает на возможное существование второй модификации [38]. Закись марганца образует с закисью цинка твердые растворы [39], константа кубической решетки которых также изменяется в зависимости от состава от $4,295 \text{ \AA}$ для чистой MnO до $4,438 \text{ \AA}$ для MnO .

Манганозит и периклаз образуются в природе одновременно со включениями их доломитами в результате осаждения углекислыми щелочами растворов, содержащих наряду с кальцием соли марганца и магния. Составы получаемых таким образом осадков отвечают смеси карбонатов и периклазов и зависят от температуры и концентрации исходных растворов. В итоге дальнейшего метаморфизма происходит обезвоживание образовавшихся гидратов. Манганозит обычно сопутствует доломитам, богатым марганцем, а доломитам, бедным марганцем, сопутствует периклаз. Вследствие действия воды и кислорода воздуха манганозит может превращаться в прохроит $MnO \cdot H_2O$ и далее в манганит $MnO \cdot OH$ и пирролит MnO_2 .

1. Искусственное получение

В литературе описываются следующие методы искусственного получения закиси марганца [40, 41]:

а) согласно старым данным, закись марганца может быть получена наряду с другими окислами марганца при термической обработке некоторых марганцовых соединений (окислов, солей). Так как при действии кислорода воздуха закись марганца легко окисляется, то процесс получения ее необходимо проводить в вакууме или в атмосфере инертного или восстановительного газа. Считают, что для получения ее из высших окислов

необходим нагрев последних в вакууме до 1650°. Она может быть легко получена нагреванием в струе водорода гидрата закиси, а также углекислого и шавелевокислого марганца. Ле Блан и Венер [35] получали ее разложением этих соединений в вакууме;

б) восстановлением высших окислов MnO_2 , Mn_2O_3 и Mn_3O_4 различными восстановителями: водородом, окисью углерода или серой [42];

в) при взаимодействии металлического марганца с окисью углерода и с углекислым газом. Пиррофорный металл взаимодействует с окисью углерода уже при 350° с образованием закиси марганца. Если реакция началась, то она протекает весьма интенсивно, и масса разогревается до белого каления. При весьма высоких температурах реакция, повидному, обратима. Компактный металл реагирует с окисью углерода значительно труднее, начиная лишь с 1000°. Аналогичным путем тонкораздробленный металл взаимодействует с углекислым газом. Реакция протекает здесь, однако, при более высоких температурах. Образование закиси марганца имеет также место при взаимодействии металлического марганца с закисью железа при высоких температурах;

г) из солей закиси марганца обработкой их в различных условиях при высоких температурах. Например [40], плавлением хлористого марганца в присутствии водяного пара и в отсутствии окисляющих газов, сплавлением безводного хлористого марганца с содой и небольшим количеством хлористого аммония и последующим выщелачиванием сплава водой, сплавлением карбоната марганца с известью или сплавлением закиси марганца с кремнеземом. В последнем случае из богатого марганцем сплава происходит выделение кристаллов закиси марганца.

Закись марганца была получена также при выпаривании досуха в отсутствии воздуха раствора смеси солей сернокислого марганца и хлористого магния с последующим удалением соляной кислоты нагреванием и выщелачиванием осадка водой.

2. Физико-химические свойства

Кубические кристаллы природного манганозита, извлеченные из породы, в свежем состоянии изумрудно-зеленого цвета. На воздухе они буреют и затем становятся черными вследствие окисления. В проходящем свете свежие кристаллы также зеленого цвета. Они изотропны; черта у них зеленая; спайность по кубу; твердость 5—6 и удельный вес 5,18.

Аналогично природной, и искусственная закись марганца окисляется на воздухе в течение короткого времени, изменяя свою зеленую окраску на бурю. Следы щелочи, присутствующие в закиси, способствуют такому окислению [43].

Закись марганца, полученная как при восстановлении высших окислов марганца водородом, так и термическим разложением шавелевокислой соли [35], пирофорна и в зависимости от условий получения более или менее энергично окисляется кислородом воздуха при температурах, начиная от комнатной и до 420°. Кристаллическая закись марганца, полученная в виде зеленых просвечивающих октаэдрических кристаллов восстановлением при красном калении высших окислов марганца в струе водорода с добавлением следов хлористого водорода, ведет себя аналогичным образом. В итоге окисления при нагревании на воздухе или в кислороде в зависимости от условий (температуры, давления и др.) образуются высшие окислы, а именно: Mn_3O_4 или Mn_2O_3 .

Способность закиси марганца окисляться кислородом воздуха находится в зависимости от способа и условий ее образования в природе или условий искусственного ее получения.

В. Бизом и Венером [35] было проведено рентгеновское изучение процесса окисления молекулярным кислородом активной закиси марганца, полученной термическим разложением в вакууме углекислого двуокислого марганца. Состав и физико-химическая природа полученных при этом оксидов зависели от условий опыта. Наиболее активные препараты были получены при термическом разложении углекислого марганца при 420—450°. Максимальное содержание активного кислорода в этих препаратах, окисленных при 350°, отвечало составу $MnO_{1,58}$. Рентгеновское исследование препаратов, полученных при различных условиях, показало, что в пределах от чистой закиси марганца до состава $MnO_{1,30}$ сохраняется кубическая решетка исходной закиси. При более высоком содержании кислорода вплоть до состава $MnO_{1,30}$ наряду с MnO наблюдается появление второй фазы — гаусманита. О физико-химической природе препаратов с более высоким содержанием кислорода см. ниже, стр. 62.

Уайтгерман [38], также изучавший окисление закиси марганца кислородом, нашел, что для получения из углекислой соли активной, способной окисляться, формы закиси марганца ее нельзя перегреть при температуре выше 420—440°, тогда как при получении аналогичных препаратов закиси из шавелевокислой соли они допускают более высокий нагрев до 500°, не теряя при этом своей способности окисляться кислородом воздуха при комнатной температуре. Состав окисленных таким образом продуктов получался в пределах от $MnO_{1,30}$ до $MnO_{1,60}$. Препараты эти не обладают способностью к дальнейшему окислению даже при высоком давлении кислорода. Если же окисление закиси вести сначала осторожно недостаточным количеством кислорода до состава $MnO_{1,20-1,30}$, то при дальнейшем повышении температуры до 350° и давления кислорода до 55—205 атм. получаются препараты состава $MnO_{1,95-1,96}$, представляющие собой, по мнению автора, твердые растворы кислорода в $\alpha-Mn_2O_3$. Выводы автора основаны лишь на химическом анализе состава препаратов.

Муром, Эллисом и Селвудом [37] были проведены рентгеноанализ и исследования магнитной восприимчивости препаратов, полученных нагреванием закиси марганца в кислороде при различных температурах. Задача была синтезировать прокаливанием углекислой соли двухвалентного марганца при 500°. Было найдено, что в процессе окисления вплоть до состава $MnO_{1,43}$ (содержание активного кислорода 8,9%) происходит постепенное уменьшение интенсивности линий рентгенограммы исходной решетки MnO . Интенсивность для вышеупомянутого препарата, полученного в итоге 33-дневного нагревания при 300°, составляла лишь около 20% таковой для исходного препарата. Появления дополнительных линий новой фазы при этом не наблюдалось. Дальнейшее нагревание препарата при той же температуре еще в течение одних суток дало препарат состава $MnO_{1,56}$ (содержание активного кислорода 11,0%) и привело к полному исчезновению на рентгенограмме линий MnO и к появлению таковых для Mn_2O_3 .

Магнитная восприимчивость закиси марганца (манганозита) равна $6 \cdot 10^{-6}$. Исследование магнитной восприимчивости препаратов, полученных окислением закиси марганца, дало общую картину механизма процесса поглощения кислорода. Сопоставление значений магнитных моментов в функции от содержания активного кислорода указывает на постепенное увеличение степени окисления марганца. Кислород, внедряясь в решетку в виде ионов, ведет к увеличению степени окисления марганца от двухвалентного до трехвалентного. Отсутствие на рентгенограммах препаратов до состава $MnO_{1,43}$ линий Mn_2O_3 вызвано, как полагают авторы [37], тем, что окисление двухвалентных ионов марганца в решетке закиси

идет не закономерно (случайно), и центры их не претерпевают значительного смещения. Однако этот процесс постепенно разрыхляет решетку закиси, так что последняя становится неустойчивой и в определенный момент превращается в более стабильную решетку Mn_2O_3 .

Данные, Мура, Эллиса и Селвуда [37], согласно которым при окислении закиси марганца не наблюдается появления решетки новой фазы и решетка MnO сохраняется вплоть до состава $MnO_{1,43}$, находятся в противоречии с вышеприведенными данными Ле Блана и Венера [35], которые уже при составе $MnO_{1,30}$ наблюдали появление линий новой фазы — гаусманита. Не согласуются они также и с результатами самих авторов, полученными при окислении закиси марганца. Закись марганца, синтезированная восстановлением водородом Mn_2O_3 при 300° , после стояния на воздухе неизменно давала наряду с лишними MnO также наиболее сильно выраженные линии, типичные для Mn_2O_3 .

Упругость диссоциации закиси марганца в пределах обычных температур столь незначительна, что не поддается экспериментальному определению обычными методами. Она может быть подсчитана лишь приближенно на основании термохимических данных (см. ниже, стр. 291).

В связи с этим закись марганца весьма трудно поддается восстановлению. По утверждению Глазера [44], при нагревании закиси марганца в струе водорода до температуры, отвечающей плавлению платиновой проволоки (1755°), им была получена серая масса, повидному, содержащая металлический марганец, так как при действии на нее серной кислоты происходило выделение водорода. Некоторые авторы [40, 41] указывают, что восстановление закиси марганца водородом имеет место лишь при 2000° и 150 атм. давления.

Подсчет константы равновесия $k = \frac{p_{H_2}}{p_{H_2O}}$ реакции восстановления закиси марганца водородом, давший для k значения равные, например, $8,09 \cdot 10^{-6}$ при 1000° и $1,72 \cdot 10^{-4}$ при 1500° [45], а также экспериментальное определение наблюдаемых здесь соотношений [46] показывают, что для восстановления закиси марганца водородом равновесная газовая фаза практически не должна содержать водяных паров. Водяной пар при температуре красного каления окисляет закись марганца до Mn_3O_4 .

По отношению к газовым смесям, состоящим из окиси углерода и углекислого газа, закись марганца весьма устойчива. При температуре красного каления такое восстановление еще не имеет места, оно начинается частично, по некоторым данным [40], при температуре около 780° . Прямых экспериментальных определений по изучению положения равновесия при восстановлении закиси марганца по уравнению $MnO + CO \rightleftharpoons Mn + CO_2$ не имеется. Теоретический подсчет [45] наблюдаемых здесь равновесий показывает, что наличие в газовой смеси уже 1% CO_2 достаточно для того, чтобы в качестве твердой фазы присутствовала лишь закись марганца.

Таким образом, из приведенных данных следует, что практически закись марганца не восстанавливается ни водородом, ни окисью углерода.

Изучены некоторые физические свойства закиси марганца [40, 41], например, коэффициент объемного расширения, коэффициенты рефракции, электропроводность, магнитная восприимчивость, удельная теплоемкость и другие.

Для температуры плавления закиси марганца разными авторами даются значения в пределах от 1585 до 1700° .

Согласно Ле Шателье [40, 41], теплота образования MnO из элементов равна $90,9$ Кал. Она подсчитана из измеренных непосредственно теплоты образования Mn_3O_4 и теплоты окисления MnO .

Б. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

1. Термический анализ углекислой и щавелевокислой солей закиси марганца

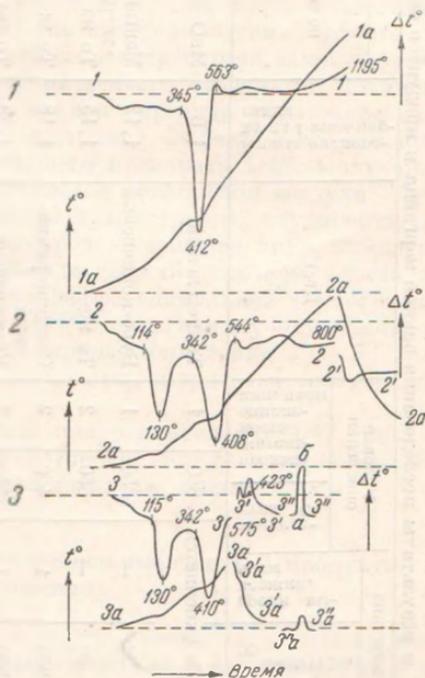
Синтетические препараты закиси марганца получены нами термическим разложением углекислой и щавелевокислой солей закиси марганца в вакууме, а также в токе водорода. Для синтеза исходных материалов были применены методы, описанные в литературе [40, 41]. Углекислую соль закиси марганца готовили в атмосфере углекислого газа из насыщенного раствора хлористого марганца осаждением бикарбонатом натрия. Полученный осадок высушивали в вакууме над серной кислотой. Двухводный гидрат щавелевокислого марганца был приготовлен нами в виде розоватого кристаллического порошка из горячего раствора хлористого марганца осаждением нагретым раствором щавелевой кислоты. Полученные таким образом соединения служили исходными препаратами для синтеза закиси марганца и продуктов ее окисления в различных условиях.

В табл. 1 приведены данные об условиях синтеза некоторых исследованных нами препаратов, их химический анализ и результаты определения фазового состава на основании термического анализа в вакууме и рентгеноанализа.

Для изучения хода процессов термического распада углекислого и щавелевокислого марганца были записаны их термограммы в вакууме, представленные на фиг. 2.

На дифференциальной термограмме углекислой соли 1—1 имеется резко выраженный эндотермический эффект при 345—412°, отвечающий ее диссоциации. При дальнейшем нагревании до 1195° никаких эффектов на термограмме нет. В итоге нагревания получилась устойчивая на воздухе закись марганца серо-зеленого цвета.

Кривая 2—2 (фиг. 2) отвечает дифференциальной термограмме двухводного гидрата щавелевокислого марганца при нагревании его в вакууме до 800°, а кривая 2'—2' — термограмме охлаждения в вакууме. На термограмме 2—2 имеются два резко выраженных эндотермических эффекта: первый, в интервале 114—130°, отвечает удалению двух молекул воды, а второй, при 342—408°, разложению соли. Никаких эффектов на кривой охлаждения не наблюдается. Полученная в итоге нагревания до 800° закись марганца (препарат 1/48, табл. 1) после охлаждения в вакууме до комнатной температуры была темнозеленого цвета и не окислялась кислородом воздуха.



Фиг. 2. Термограммы углекислой и щавелевокислой солей закиси марганца.
1 — препарат $MnCO_3$; 2, 3 — препарат $MnC_2O_4 \cdot 2H_2O$

Условия синтеза и результаты исследования закиси марганца и продуктов ее окисления

№ п/п	№ препарата	Условия синтеза закиси марганца				Условия окисления		Цвет	Атомы кислорода на 1 атом марганца	Фазовый состав	
		исходное вещество	нагревание	температура, °С	время выдержки, часы	температура, °С	продолжительность окисления, часы			по термическому анализу	по рентгенометрии
1	1/48	Щавелевокислый марганец	Вакуум	Не окисляется	—	800	1	1,0	MnO	MnO с кубической решеткой и параморфом $a = 4,44 \text{ \AA}$	
2	2/49	То же	То же	20	—	650	1	1,12	Манганозитовый твердый раствор	MnO; линия размыта	
3	3/383	Углекислый марганец	»	20	—	650	2	1,15	То же	—	
4	4/382	Щавелевокислый марганец	»	200	1	400	2	1,18	То же + β -Mn ₂ O ₄	—	
5	5/384	Углекислый марганец	»	200	1	350	2	1,23	То же	MnO + Mn ₂ O ₄ ; линии размыты	
6	6/385	То же	»	200	2	350	2	1,31	»	—	
7	7/378	»	»	350	2	350	2	1,35	Гаусманитовый твердый раствор	—	
8	8/87	Щавелевокислый марганец	»	400	1	450	3	1,38	То же	—	
9	9/47	То же	»	20	—	575	2	1,27	α -Mn ₂ O ₃ + MnO	MnO + доломитоподобные размытые линии	
10	10/380	»	»	350	2	350	2	1,42	α -Mn ₂ O ₃ + гаусманитовый твердый раствор	—	
11	11/379	Углекислый марганец	»	350	3	350	3	1,46	То же	—	
12	12/87a	Щавелевокислый марганец	»	400	120	450	3	1,50	α -курнакит (α -Mn ₂ O ₃)	—	
13	13/381	То же	Вакуум	—	—	400	10	1,54	α -курнакитовый твердый раствор	—	
14	14/89	»	»	—	—	450	16	1,61	То же	—	
15	15/88	Углекислый марганец	»	—	—	450	16	1,74	То же + Mn ₂ O ₄	—	

Рентгенограмма полученной закиси показала кубическую решетку типа поваренной соли с параметром $a = 4,44 \text{ \AA}^*$.

Наряду с такими неактивными, устойчивыми при хранении на воздухе препаратами закиси марганца, получаемыми в итоге нагревания указанных солей до высоких температур, могут быть синтезированы и активные препараты закиси, способные, в зависимости от температуры и условий получения, более или менее легко окислиться кислородом воздуха при комнатной температуре. Физико-химическая природа образующихся при этом фаз находится в зависимости как от природы исходных продуктов и условий синтеза закиси (температуры и продолжительности ее нагревания), так и от продолжительности и температуры, при которой ведется окисление.

Кривая 3—3 (фиг. 2) отвечает термограмме двухводного щавелевокисло марганца, записанной в вакууме до 575° . Она имеет аналогичные вышеуказанной кривой 2—2 (фиг. 2) два эндотермических эффекта. На вакуумной кривой охлаждения получившегося препарата закиси (кривая 3'—3') при 423° имеется экзотермический эффект, связанный, повидимому, с выделением из образовавшейся закиси марганца избыточной энергии и переходу ее в более устойчивое состояние. Эффект этот не наблюдался на кривой охлаждения предыдущего препарата 1/48. Полученная закись марганца активна и легко окисляется кислородом воздуха. Когда после охлаждения до комнатной температуры в трубку, служившую для нагревания, был впущен воздух, то продолжавшаяся при комнатной температуре фотозапись зарегистрировала резкий экзотермический эффект $a - б$ как на обычной, так и на дифференциальной термограммах (кривые 3''—3'' и 3a''—3a''), отвечающий энергичному окислению исследуемой закиси. Дифференциальная кривая окисления 3''—3'' была записана при соприкосновении в цепи термопары, в три раза меньшем, чем предыдущая кривая 3—3.

В результате такого окисления был получен препарат 9/47 (табл. 1) состава $MnO_{1,27}$, на рентгенограмме которого наряду с линиями MnO имелись также и размытые линии новой фазы (см. ниже).

2. Термический анализ на воздухе закиси марганца и продуктов ее окисления

Для наглядного представления о природе процессов, имеющих место при окислении закиси марганца, находящейся как в активном, так и неактивном состояниях, процессы эти были записаны термографически при нагревании, а также при комнатной температуре, как например, только что описанная кривая 3''—3'' (фиг. 2).

Термограмма процесса окисления кислородом воздуха неактивного препарата закиси марганца 1/48 (табл. 1) представлена на фиг. 3 (кривая 1—1). На ней имеется ряд термических эффектов, отвечающих сначала окислению, а затем диссоциации образовавшихся при окислении продуктов. Первый резко выраженный экзотермический эффект на кривой при $440-590^\circ$ отвечает окислению MnO с образованием β -модификации Mn_2O_3 . Об этом свидетельствует эндотермический эффект при $902-946^\circ$, имеющийся на кривой при дальнейшем нагревании и по своему положению

* Более подробные данные о результатах рентгеновского исследования как приведенных в табл. 1, так и других исследованных нами искусственных и природных образцов кислородных соединений марганца будут опубликованы дополнительно совместно с В. Г. Кузнецовым.

отвечающий диссоциации $\beta\text{-Mn}_2\text{O}_3$ с образованием гаусманита. Последний при дальнейшем нагревании претерпевает обратимое полиморфное превращение, о чем свидетельствует обратимый эндотермический эффект при $1175\text{—}1194^\circ$.

Аналогично неактивному препарату закиси марганца 1/48, препарат 9/47 состава $\text{MnO}_{1,27}$, полученный в результате окисления активной MnO при комнатной температуре, претерпевает дальнейшее окисление при нагревании его на воздухе. Процессу такого окисления отвечает термограмма 2—2 (фиг. 3). Как ясно из сопоставления последней кривой

с таковой для неактивной MnO (кривая 1—1), процесс здесь более сложен, о чем свидетельствует наблюдаемый на термограмме в области температур $110\text{—}200^\circ$ дополнительный экзотермический эффект. Эффект этот связан, повидимому, с образованием при окислении промежуточной фазы. Следующий затем второй экзотермический эффект при $517\text{—}593^\circ$ отвечает окислению этой промежуточной фазы с образованием, как и в предыдущем случае, $\beta\text{-Mn}_2\text{O}_3$. При дальнейшем нагревании имеются, как и на кривой 1—1, два эндотермических эффекта: β -курнакитовый при $917\text{—}958^\circ$ и гаусманитовый при $1185\text{—}1212^\circ$. Первый из них, как мы уже видели, типичен для диссоциации $\beta\text{-Mn}_2\text{O}_3$ с образованием гаусманита, а второй отвечает полиморфному превращению этого гаусманита.

Наличие на рассматриваемой кривой β -курнакитового эффекта при $917\text{—}958^\circ$, отвечающего диссоциации $\beta\text{-Mn}_2\text{O}_3$, подтверждает правильность предположения об ее образовании при $517\text{—}593^\circ$.

Фиг. 3. Термограммы препаратов неактивной и активной закиси марганца при нагревании на воздухе.

1 — препарат 1/48, неактивная MnO ; 2 — препарат 9/47, активная MnO

Таким образом, как MnO , так и продукты ее частичного окисления при комнатной температуре, при нагревании на воздухе претерпевают дальнейшее окисление с образованием β -курнакита, устойчивого до $900\text{—}917^\circ$. Более высокий нагрев ведет к его разложению с образованием гаусманита.

Свойства закиси марганца, полученной в результате термического разложения в вакууме углекислой и щавелевокислой солей закиси марганца, зависят от той температуры, до которой была нагрета в вакууме исходная соль. При нагревании не выше примерно $575\text{—}600^\circ$ получают активные препараты, окисляющиеся на воздухе при комнатной температуре; при нагревании исходной соли до более высоких температур порядка 800° и охлаждении в вакууме получают устойчивые, не окисляющиеся на воздухе при комнатной температуре препараты. Препараты эти, однако, легко окисляются при повышении температуры с образованием продуктов, состав и свойства которых зависят от условий этого окисления.

3. Термический анализ в вакууме продуктов окисления закиси марганца

Для выяснения физико-химической природы фаз, получающихся в итоге окисления закиси марганца, нами был применен метод проведения термического анализа в вакууме. Наличие определенных термических эффектов на полученных термограммах дало возможность судить об истинной физико-химической природе нагреваемого вещества как для случая кристаллических, так и для случая рентгеноаморфных препаратов.

Нами были синтезированы окислением закиси марганца в различных условиях препараты различной степени окисления. Их готовили нагреванием шавелевокислого и углекислого марганца в вакууме в течение различного времени при 350, 450, 575, 700 и 800°, т. е. в пределах от 350 до 800°. Охлажденные в вакууме, они затем окислялись кислородом воздуха при 20, 200, 350 и 450°. Чем ниже температура синтеза, тем более реакционноспособным получается препарат закиси марганца. В зависимости от природы исходного материала, температуры и продолжительности нагревания при синтезе, а также температуры и продолжительности нагревания при окислении состав полученных препаратов сильно колебался и доходил до состава, отвечающего формуле $MnO_{1,74}$. Цвет препаратов, полученных из углекислой соли, менялся в зависимости от условий от светлорубого до темнокоричневого. Цвет препаратов из шавелевокислого марганца был более темным и менялся от бурого до черного.

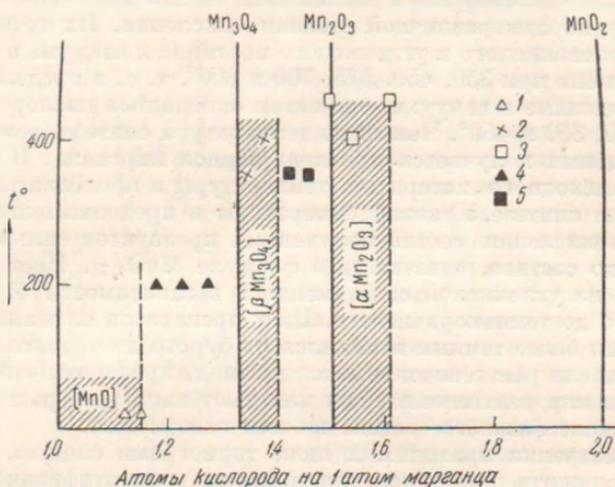
Как показали рентгеновские исследования, препараты эти в большинстве случаев или рентгеноаморфны или дают настолько размытые линии, что определение фазового состава по ним невозможно.

Из рассмотрения приводимых ниже термограмм следует, что последние могут служить для выяснения природы и идентификации исследуемых веществ, так как характер получаемых термограмм, число, положение и интенсивность наблюдаемых на них эффектов определяются физико-химической природой исходного нагреваемого вещества. В результате исследования установлено, что синтезированные препараты представляют собой или соединения определенного стехиометрического состава, отвечающие Mn_3O_4 и α -модификации Mn_2O_3 или же однородным фазам промежуточного состава с избыточным содержанием кислорода в MnO , Mn_3O_4 и α - Mn_2O_3 , называемым нами в дальнейшем манганозитовым, гаусманитовым и α -курнакитовым твердыми растворами. На диаграмме состояния между областями существования этих твердых растворов имеются двухфазные области, состоящие из смесей их друг с другом. Образование указанных выше твердых растворов может быть объяснено внедрением кислорода в решетки основных компонентов и переходом части ионов марганца в состояние высшей валентности. Наблюдаемые здесь соотношения, видимо, аналогичны имеющим место при окислении закиси кобальта [48] и закиси меди [49, 50]. Как и в случае закиси меди, атомы кислорода вначале адсорбируются поверхностью оксида. Проведение процесса окисления при повышенной температуре приводит к перемещению по равномерному распределению избыточного кислорода в решетке. Образовавшийся твердый раствор при достижении определенной концентрации избыточного кислорода затем распадается с образованием высшего оксида.

Результаты исследования препаратов, полученных окислением закиси марганца в различных условиях (см. табл. 1), сведены на диаграмме состав — температура, представленной на фиг. 4. Области существования на диаграмме указанных выше твердых растворов заштрихованы.

Приведем физико-химическую характеристику изученных препаратов, отвечающих указанным выше заштрихованным областям.

1) Манганозитовые твердые растворы или растворы с избыточным содержанием кислорода в манганозите находятся в пределах состава от MnO до $MnO_{1,15}$. Препараты этой фазы получены нами окислением кислородом воздуха при комнатной температуре закиси марганца, синтезированной термическим разложением в вакууме исходных солей при $500-600^\circ$. Судя по термограммам, препараты эти при нагревании в вакууме начинают выделять активный кислород около 520° , что связано с появлением на вакуумной термограмме ясно выраженного эндотермического эффекта. В качестве примера приводится препарат 2/49 (табл. 1) состава $MnO_{1,12}$,



Фиг. 4. Диаграмма состав — температура для различных продуктов окисления закиси марганца.

1 — $[MnO]$ — манганозитовый твердый раствор; 2 — $[\beta-Mn_3O_4]$ — β -гаусманитовый твердый раствор; 3 — $[\alpha-Mn_2O_3]$ — α -курванитовый твердый раствор; 4 — $[MnO] + [\beta-Mn_3O_4]$; 5 — $[\beta-Mn_3O_4] + [\alpha-Mn_2O_3]$

на вакуумной термограмме которого, представленной на фиг. 5 (кривая 1—1), имеется эндотермический эффект при $517-650^\circ$, отвечающий выделению из препарата активного кислорода, т. е. кислорода, избыточного сверх состава MnO . При дальнейшем нагревании до 1250° каких-либо эффектов на термограмме нет. В итоге нагревания получился препарат MnO зеленовато-серого цвета. Совершенно аналогичную термограмму дал препарат 3/383 состава $MnO_{1,15}$.

Вакуумные термограммы препаратов, отвечающих манганозитовому твердому раствору, характеризуются, таким образом, только одним эндотермическим эффектом, начинающимся около 520° и отвечающим непрерывному удалению активного кислорода.

Рентгеновское исследование препарата 2/49 дало кубическую решетку MnO , линии которой были размыты.

Таким образом, на основании термического и рентгеновского анализов можно сказать, что препараты переменного состава рассматриваемого типа отвечают однородному твердому раствору кислорода в закиси марганца, названному нами манганозитовым твердым раствором. Предельный состав этого твердого раствора отвечает $MnO_{1,15}$, так как препараты с более высоким содержанием активного кислорода, как, например, препарат 4/382 (табл. 1), имевший состав $MnO_{1,18}$, уже показали наличие второй фазы (гаусманита).

2) Твердые растворы с избыточным содержанием кислорода в гаусманите, названные нами гаусманитовыми твердыми растворами, находятся в пределах состава от $MnO_{1,33}$ до $MnO_{1,40}$. В качестве примеров гаусманитового твердого раствора приведены препараты 7/378 и 8/87 состава $MnO_{1,35}$ и $MnO_{1,38}$, полученные окислением активной записи марганца при 350 и 450°. Этим препаратам отвечает особый тип термограмм, представленный кривыми 1—1 и 2—2 (фиг. 6).

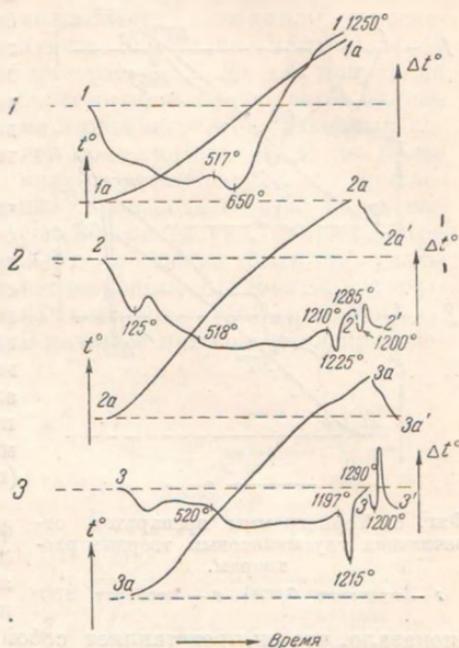
На термограммах обоих препаратов имеется типичный эндотермический эффект, начинающийся около 470° и отвечающий непрерывному удалению избыточного кислорода из Mn_2O_4 . За ним на обеих кривых следует обратимый эндотермический гаусманитовый эффект при 1180—1215°. Температуры начала первого эндотермического эффекта на рассматриваемых термограммах примерно совпадают с температурами начала эндотермического эффекта разложения пиролюзита (MnO_2) в вакууме. Однако рассматриваемый эндотермический эффект на вакуумных термограммах не является пиролюзитовым, так как он при дальнейшем нагревании не сопровождается эндотермическим эффектом разложения β -курнакита (с началом около 900°), образующимся при диссоциации пиролюзита (см. кривую 1—1, фиг. 1). Это указывает на то, что исходные препараты не содержали пиролюзита.

Рассматриваемый первый эффект не может отвечать также диссоциации α -курнакита, так как он расположен при значительно более низкой температуре, чем эффект, типичный для диссоциации α -курнакита (ср. с кривой 3—3, фиг. 1).

По своему химическому составу оба рассматриваемых препарата содержат меньше количество кислорода, чем трехокись. Дальнейшее окисление препарата 8/87 привело к образованию α -курнакита (препарат 12/87а).

Из всего изложенного выше следует, что по своей физико-химической природе описанные препараты переменного состава отвечают гаусманитовому твердому раствору с избыточным содержанием кислорода в гаусманите. Предельный состав такого раствора отвечает составу $MnO_{1,40}$. При дальнейшем повышении содержания активного кислорода до состава $MnO_{1,42}$ (препарат 10/380) уже появляется вторая фаза, что видно из термограммы 2—2 (фиг. 7). Эндотермический эффект, связанный здесь с разложением гаусманитового твердого раствора, расположен при 525—635°.

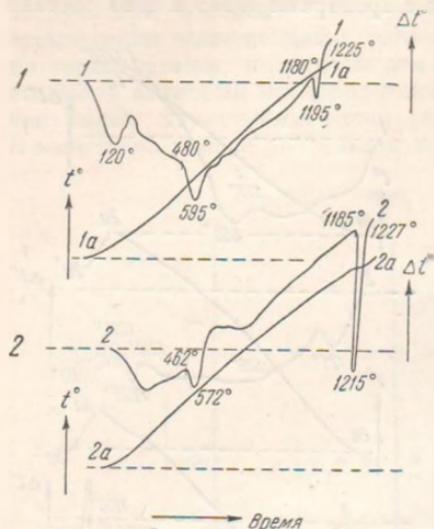
3) Твердые растворы с избыточным содержанием кислорода в α -трехокиси, названные нами α -курнакитовыми твердыми растворами, находятся в пределах состава от $MnO_{1,50}$ до $MnO_{1,60}$.



Фиг. 5. Термограммы манганозитового твердого раствора и смеси его с β -гаусманитом

1 — препарат 2/49, манганозитовый твердый раствор; 2 — препарат 4/382, манганозитовый твердый раствор + β - Mn_2O_4 ; 3 — препарат 5/384, то же

Наши опыты показали, что в зависимости от условий окисления могут быть получены не только манганозитовые и гаусманитовые твердые растворы, но и соединения, гораздо более богатые кислородом, отвечающие или стехиометрическому составу α -курнакита или же содержащие избыточное переменное количество кислорода по сравнению с составом α - Mn_2O_3 , названные нами α -курнакитовыми твердыми растворами. Содержание кислорода в наших опытах доходило в них до состава $MnO_{1,61}$.



Фиг. 6. Термограммы препаратов, отвечающих гаусманитовым твердым растворам.

1 — препарат 7/378; 2 — препарат 8/87

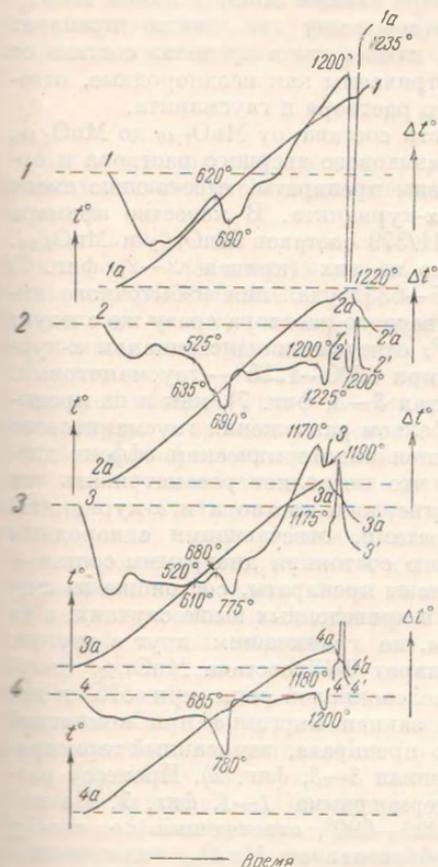
показало, что он представляет собой гаусманитовый твердый раствор, из которого при нагревании происходит удаление избыточного кислорода при 462 — 572° (см. термограмму 2—2, фиг. 6), т. е. при более низкой температуре, чем эффект диссоциации α -курнакита. Таким образом, более продолжительное нагревание привело здесь не только к увеличению общего содержания активного кислорода, но и к фазовому превращению: гаусманитовый твердый раствор при окислении дал α -курнакитовый твердый раствор. Таким образом, препараты, отвечающие α -курнакиту, характеризуются наличием на их термограммах эндотермического эффекта при 680 — 780° , отвечающего диссоциации этой фазы с образованием гаусманита.

В качестве примера α -курнакитового твердого раствора приведем препарат 14/89 с максимальным найденным нами содержанием кислорода в α -курнакитовом твердом растворе, отвечающем составу $MnO_{1,61}$. Препарат был получен нагреванием шавелевокислого марганца на воздухе в течение 16 час. при 450° . Имеющиеся на его термограмме (кривая 1—1, фиг. 8) эндотермические эффекты отвечают: первый, при 460 — 540° , удалению избыточного кислорода из α -курнакитового твердого раствора; второй, при 695 — 765° , диссоциации α -курнакита и последний, при 1195 — 1215° , полиморфному превращению гаусманита. Температуры первого эффекта близки к температурам разложения пиролюзита; однако отсутствие дополнительного эффекта диссоциации β -курнакита, который должен был бы появиться на кривой, указывает на отсутствие последнего и подтверждает правильность приведенного нами выше истолкования природы первого эффекта.

Наряду с однородными фазами, отвечающими одному из приведенных выше типов твердых растворов, могут быть получены их смеси, составы которых расположены на диаграмме состав — температура

(фиг. 4) между заштрихованными на фигуре однородными областями фаз в интервале между манганозитовым и гаусманитовым, а также гаусманитовым и α -курнакитовым твердыми растворами.

Для получения манганозитового твердого раствора нагревание исходных солей вели до 650° , а последующее окисление — при комнатной температуре. Если для получения более активных препаратов закиси марганца нагревание исходных солей при синтезе вести до более низких температур, а окисление производить при более высокой температуре, например, при 200° , то могут быть получены неоднородные препараты в пределах составов от $MnO_{1,15}$ до $MnO_{1,33}$. В качестве примера нами приведе-

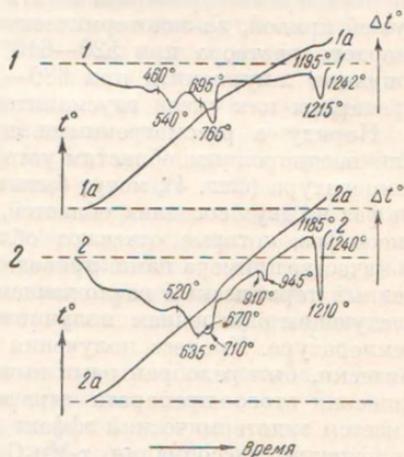


Фиг. 7. Термограммы α -курнакита (α - Mn_2O_3) и смесей его с закисью марганца и гаусманитовым твердым раствором.

1 — препарат 9/47, α - Mn_2O_3 + MnO_2 ; 2 — препарат: 10/380, α - Mn_2O_3 + гаусманитовый твердый раствор; 3 — препарат 11/379, то же; 4 — препарат 12/87а, α -курнакит

те термограммы двух таких препаратов — 4/382 и 5/384, полученных нагреванием шавелевокислого марганца до 400° и углекислого марганца до 350° и последующим окислением получившейся закиси марганца при 200° . На термограммах обоих препаратов (кривые 2—2 и 3—3, фиг. 5) имеется эндотермический эффект обратимого полиморфного превращения гаусманита при 1210 — 1225° и 1197 — 1215° , свидетельствующий о наличии гаусманита в составе обоих препаратов. Кроме того, на обеих термограммах имеется дополнительный перелом при 518 — 520° , аналогичный таковому на кривой 1—1 препарата 2/49 и отвечающий началу разложения манганозитового твердого раствора.

Так как средние составы обоих препаратов отвечают соответственно $MnO_{1,18}$ и $MnO_{1,23}$ и содержание кислорода в них меньше, чем в гаусма-



Фиг. 8. Термограммы α -курнакитового твердого раствора и смесей его с двуокисью марганца.

1 — препарат 14/89, α -курнакитовый твердый раствор; 2 — препарат 15/88, α -курнакитовый твердый раствор + β - MnO_2

вите, то препараты эти могут быть рассматриваемы как смеси манганозитового твердого раствора с Mn_3O_4 . Это подтверждается рентгеноанализом препарата 5/384, давшего на рентгенограмме линии смеси двух фаз: линии манганозитового твердого раствора (линии MnO) и линии Mn_3O_4 . Аналогичную рассмотренным выше термограмму дал также препарат 6/385 состава $MnO_{1,31}$. Таким образом, препараты в пределах состава от $MnO_{1,15}$ до $MnO_{1,33}$ могут быть рассматриваемы как неоднородные, отвечающие смеси манганозитового твердого раствора и гаусманита.

Аналогично предыдущему и в области состава от $MnO_{1,40}$ до $MnO_{1,50}$, расположенной между областью гаусманитового твердого раствора и ординатой трехоксида, могут быть получены препараты, отвечающие смеси гаусманитового твердого раствора и α -курнакита. В качестве примера нами приведены препараты 10/380 и 11/379 составов $MnO_{1,42}$ и $MnO_{1,46}$. Соответственно на термограмме первого из них (кривая 2—2, фиг. 7) за эндотермическим эффектом при $525-635^\circ$ удаления избыточного активного кислорода из гаусманитового твердого раствора сразу же следует эндотермический эффект при $635-690^\circ$, отвечающий диссоциации α -курнакита. Последний эффект на кривой при $1200-1225^\circ$ — гаусманитовый. На термограмме препарата 11/379 (кривая 3—3, фиг. 7), как и на предыдущей кривой, за эндотермическим эффектом разложения гаусманитового твердого раствора при $520-610^\circ$ имеется эндотермический эффект диссоциации α -курнакита при $680-775^\circ$, что позволяет рассматривать эти препараты как смеси гаусманитового твердого раствора и α -курнакита.

Наряду с рассмотренными препаратами, отвечающими однородным или неоднородным областям устойчивого состояния диаграммы состав — температура (фиг. 4), могут быть получены препараты, состоящие из смеси фаз не двух соседних областей, как в приведенных выше случаях, а из смеси фаз, которые отвечают областям, не граничащим друг с другом. В качестве примера нами приведен препарат 9/47 состава $MnO_{1,27}$, полученный термическим разложением щавелевокислой соли при 575° и последующим окислением получившейся закиси марганца при комнатной температуре. Процесс получения этого препарата, записанный термографически, был разобран нами выше (кривая 3—3, фиг. 2). Процессу разложения этого препарата отвечает термограмма 1—1, фиг. 7. На ней имеется эндотермический эффект при $620-690^\circ$, отвечающий по своему положению диссоциации α - Mn_2O_3 с образованием Mn_3O_4 , эндотермический эффект полиморфного превращения которого при $1200-1220^\circ$ имеется на термограмме при дальнейшем нагревании. Состав препарата, как указано выше, отвечал $MnO_{1,27}$. На рентгенограмме он дал линии MnO и дополнительные диффузные линии второй фазы, отвечающие, согласно термограмме, α - Mn_2O_3 . Таким образом, на основании приведенных данных он представляет собой смесь манганозита с α - Mn_2O_3 . Наличием активной закиси марганца и объясняется своеобразное поведение препарата при нагревании его на воздухе, разобранное нами выше (см. стр. 26 и кривую 2—2, фиг. 3).

В заключение рассмотрим еще препарат 15/88 состава $MnO_{1,74}$, полученный нагреванием на воздухе углекислого марганца при 450° в течение 16 час. На термограмме его (кривая 2—2, фиг. 8) имеются следующие эндотермические эффекты: первый, резко выраженный раздвоенный при $520-635^\circ$ и $670-710^\circ$, второй, небольшой при $910-945^\circ$ и третий, гаусманитовый, при $1185-1210^\circ$. Эффект при $520-635^\circ$ отвечает диссоциации двуокиси марганца, имевшейся в образце, с образованием β -курнакита. За ним непосредственно следует эффект диссоциации α -курнакита при $670-710^\circ$ с образованием гаусманита. Только часть площади первого эффекта в интервале $520-635-670^\circ$ отвечает диссоциации двуокиси мар-

ганца, что подтверждается также сравнительно небольшой при 910—945° величиной площади β -курнакитового эффекта диссоциации трехоксида, образовавшейся при разложении двуокиси. Таким образом, в итоге термического анализа образец 15/88 может быть рассматриваем как состоящий из смеси α -курнакита (вернее, α -курнакитового твердого раствора) и двуокиси марганца (пирролизита).

В. ВЫВОДЫ

В итоге физико-химического изучения синтетической закиси марганца и продуктов ее окисления кислородом воздуха мы приходим к следующим выводам.

Закись марганца с кубической центрированной решеткой типа поваренной соли с параметром $a = 4,431 \text{ \AA}$, синтезируемая нами методом термического разложения в вакууме щавелевокислой и углекислой солей закиси марганца при температурах от 350 до 800°, в зависимости от условий синтеза может быть получена в активном и в неактивном состояниях. В первом случае она способна окисляться кислородом воздуха уже при комнатной температуре. В зависимости от природы исходного материала, температуры и времени нагревания при синтезе, а также от температуры и времени нагревания при окислении состав получаемых продуктов может сильно колебаться и доходить до состава, отвечающего формуле $MnO_{1,74}$. Получающиеся при этом препараты обычно рентгеноаморфны и, как показано нами, отвечают или соединениям стехиометрического состава (гаусманиту Mn_3O_4 или α -курнакиту Mn_2O_3) или представляют собой однородные фазы переменного состава нижеследующих типов:

1. Манганозитовые твердые растворы с избыточным содержанием кислорода в закиси марганца. Они существуют в пределах составов от MnO до $MnO_{1,15}$. Эти твердые растворы дают при нагревании в вакууме дифференциальные термограммы с одним эндотермическим эффектом (в интервале 520—650°) удаления активного кислорода, т. е. кислорода, избыточного сверх состава MnO .

2. Гаусманитовые твердые растворы с избыточным содержанием кислорода в гаусманите. Они существуют в пределах составов от $MnO_{1,33}$ до $MnO_{1,40}$. На вакуумных термограммах препаратов этого типа наряду с обратным эндотермическим гаусманитовым эффектом около 1190—1215°, типичным для гаусманита, имеется дополнительный эндотермический эффект при 460—600°, отвечающий удалению из гаусманитового твердого раствора кислорода, избыточного по сравнению с составом гаусманита.

3. σ -Курнакитовые твердые растворы с избыточным содержанием кислорода в α -модификации трехоксида (α -курнаките). Они существуют в пределах составов от $MnO_{1,50}$ до $MnO_{1,61}$. На термограммах этих препаратов, проведенных в вакууме, имеются следующие эндотермические эффекты: первый, при 460—540°, отвечает удалению из α -курнакитового твердого раствора кислорода, избыточного сверх состава трехоксида, второй, между 620—680° и 700—780°, отвечает диссоциации α -модификации трехоксида с образованием гаусманита и третий, при 1190—1215°, полиморфному превращению образовавшегося гаусманита.

Наряду с однородными твердыми растворами, отвечающими какому-либо из приведенных выше типов, могут быть синтезированы также и смеси этих препаратов друг с другом и с двуокисью марганца.

При нагревании на воздухе как закиси марганца, так и любого из продуктов ее неполного окисления они энергично окисляются кислородом воздуха. Ход процесса такого окисления зависит от физико-химической природы исходных продуктов.

IV. ГИДРАТ ЗАКИСИ МАРГАНЦА

А. ОБЩИЙ ОБЗОР

Гидратированная закись марганца встречается в природе в виде минерала пирохроита. Гексагональные кристаллы пирохроита в свежем неокисленном состоянии бесцветны и прозрачны. Наряду с гексагональным пирохроитом существует ромбическая модификация гидрата закиси — бёкстремит [51]. Определение размеров элементарной ячейки пирохроита дано [52] для параметров элементарной ячейки значения: $a = 3,34 \text{ \AA}$; $c = 4,68 \text{ \AA}$ и $\frac{c}{a} = 1,40$. Магнитная восприимчивость при 25° равна $149 \cdot 10^{-6}$ [37].

Пирохроит может быть получен синтетически [53, 54, 37] из раствора хлористого марганца осаждением его в атмосфере водорода едким кали и последующим нагреванием до 160° . Выпавший вначале гидрат закиси переходит при этом в раствор, а при последующем медленном охлаждении происходит выделение из раствора кристаллического гидрата закиси в виде правильных, гексагональных сильно сплюснутых прозрачных призм.

В табл. 2 (графа 2) приведены данные рентгеноанализа для синтезированного таким образом препарата пирохроита [37]. Выпавшие кристаллы постепенно окисляются кислородом воздуха. Удельный вес синтетического пирохроита равен 3,258 (при 13°), а у природного минерала он несколько ниже и равен 3,2435. Твердость от 2 до 3.

При осаждении гидрата закиси марганца едкими щелочами из растворов солей закиси образуется белый хлопьевидный осадок гидрата закиси. Значительное влияние на ход процесса осаждения оказывает концентрация водородных ионов раствора. Произведение растворимости для $Mn(OH)_2$, по данным Е. А. Яриловой [55], равно $0,8 \cdot 10^{-13}$. Осадок гидрата закиси нерастворим в избытке щелочи, но при наличии в растворах аммонийных солей осаждение бывает неполное, так как гидрат закиси растворим в избытке аммиака с образованием комплексных ионов $Mn(NH_3)_6^{2+}$.

Вследствие окисления кислородом воздуха осадок гидрата закиси марганца быстро буреет. При этом, по мнению некоторых авторов, образуется содержащее воду соединение $2MnO \cdot MnO_2 = Mn_3O_4$, которое в дальнейшем медленно окисляется до состава $MnO \cdot MnO_2 = Mn_2O_3$.

Природный пирохроит, образующийся в условиях отсутствия кислорода воздуха, также быстро окисляется при соприкосновении с кислородом воздуха и при этом чернеет. Согласно аналитическим данным [51], состав образующегося при этом продукта приближается к составу мanganита. Выпадающий при осаждении гидрат закиси марганца вначале аморфен, но затем быстро стареет, переходя в кристаллическое состояние [56].

Таким образом, гидрат закиси марганца, аналогично гидроокиси кадмия и в противоположность ряду гидроокислов других элементов — закиси

Рентгенограммы синтетических препаратов закиси марганца и пирохронита

№ п/п	1		2	
	MnO получена термическим разложением MnCO ₃ при 500°; обожжена намертво [35]		Mn(OH) ₂ пирохронит синтетический [37]	
	D	I	D	I/I _{max}
1	—	—	4,72	1,0
2	—	—	2,87	0,14
3	2,529	8	—	—
4	—	—	2,45	0,35
5	—	—	2,36	0,07
6	2,174	10	—	—
7	—	—	1,82	0,21
8	—	—	1,66	0,12
9	—	—	1,57	0,10
10	1,547	10	—	—
11	—	—	1,44	0,04
12	—	—	1,38	0,06
13	1,333	9	—	—
14	1,276	9	1,23	0,05
15	1,160	7	1,18	0,06
16	1,024	7	—	—
17	1,022	4	—	—
18	0,997	10	—	—
19	0,991	9	—	—

железа, никеля, магния и др. — принадлежит к быстро стареющим гидроксидам.

Согласно диаграмме состав — температура, полученной Симоном [57] при давлении водяного пара 12 мм Hg, изотермическое разложение кристаллического моногидрата закиси марганца (пирохронита) до состава 0,5 моля воды на молекулу MnO имеет место при 140°. Оставшиеся 0,5 моля H₂O связаны более прочно и удаляются из вещества при более высокой температуре 150—160°. Это указывает на возможность существования полугидрата MnO·0,5H₂O как определенного химического соединения. Однако существование его не подтвердилось исследованием рентгенограмм соответствующих препаратов [57].

Подсчет теплового эффекта реакции диссоциации пирохронита на основании тензиметрических данных дал 19,5 Кал.

Д. П. Григорьевым [58] были изучены условия выделения из растворов обеих модификаций гидрата закиси марганца, а именно: гексагонального пирохронита и ромбического бекстремита, кристаллизующегося из более разбавленных растворов и устойчивого лишь выше 80°. Результаты исследования подтвердили высказанное ранее предположение [51] о возможном образовании псевдоморфоз пирохронита по бекстремиту. На кривой нагревания пирохронита, полученной Д. П. Григорьевым, имелся изотермический эффект при 150—160°, отвечающий диссоциации моногидрата. В интервале 365—390° найден второй, менее ясно выраженный изотермический эффект, приписываемый автором разложению гидрата трехвалентного марганца, образовавшегося, по мнению автора, во время подготовки вещества к опыту.

Химический состав продуктов окисления как синтетического гидрата закиси марганца, так и природного пирохронита часто приближается к составу гидратированной трехокиси марганца [58]. Полученные Амино-

вым данные [51] о том, что лауеграммы продуктов окисления природного пирохронта в общем идентичны таковым для исходного пирохронта, можно объяснить только тем, что в исследованном образце еще был не окислившийся исходный пирохронит, а образовавшиеся продукты окисления были в аморфном состоянии.

Рентгенографическое исследование образца окисленного пирохронта, выполненное Г. М. Поповым [58], показало, что дебаграмма его близка к гаусманту.

Аналогичное исследование незначительно окисленных препаратов, произведенное Симоном [57] (до состава $MnO_{1,05} \cdot H_2O$) показало, что вначале при окислении не происходит сколько-нибудь значительного изменения параметров исходной гексагональной решетки пирохронта. При дальнейшем окислении с увеличением содержания кислорода происходит уменьшение содержания воды, и появляется решетка гаусманита. Эти результаты в известной мере подтверждают полученные автором [59] ранее данные о наличии определенной ограниченной растворимости Mn_3O_4 в MnO и Mn_3O_4 в Mn_2O_3 .

Образование гаусманита в результате окисления гидрата закиси марганца подтверждается химическими и рентгеновскими данными и других авторов [60].

Б. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Гидрат закиси марганца может быть получен синтетически и встречается в природе в виде двух модификаций: гексагонального пирохронта и ромбического бэкстремита. Для гексагонального пирохронта, устойчивого при нормальных условиях температуры и давления, нами вводится обозначение α -модификации $Mn(OH)_2$ в отличие от ромбического бэкстремита, устойчивого в определенных условиях лишь выше 80° и обозначаемого нами, как β -модификация $Mn(OH)_2$.

Нами различными методами были синтезированы препараты гидрата закиси марганца. Синтезированные препараты затем в различных условиях были окислены кислородом воздуха, а затем подвергнуты исследованию. В табл. 3 приведены условия синтеза различных препаратов, их химический состав и фазовый состав по данным термографического исследования. Термограммы некоторых из синтезированных препаратов, записанные на воздухе и в вакууме, представлены на фиг. 9.

Пирохронит α - $Mn(OH)_2$ был получен в виде прозрачных, гексагональных кристаллических табличек в автоклаве под давлением водорода в 150 атм. при 180° из раствора хлористого марганца и едкого кали. Полученный препарат был разделен на две порции; одна была высушена и хранилась в вакууме над фосфорным ангидридом и имела состав $MnO \cdot H_2O$ (препарат 1/24а, табл. 3), а другая была высушена на воздухе при 50° в течение 10 час. и хранилась затем в бюксе на воздухе; она имела состав $MnO_{1,35} \cdot 0,67H_2O$ (препарат 2/24б). Часть осадка, высушенного в вакууме, была затем подвергнута окислению кислородом воздуха при комнатной температуре в течение 2 мес. В итоге был получен препарат 3/24в состава $MnO_{1,41} \cdot 0,32H_2O$.

Кроме явно выраженного кристаллического препарата 1/24а пирохронта, синтезированного под давлением, был приготовлен без доступа воздуха препарат гидрата закиси марганца из раствора сернокислой соли закиси марганца осажденным аммаком. Как осаждение, так и промывание осадка велись в атмосфере водорода.

Половина полученного таким образом осадка была высушена в вакууме над фосфорным ангидридом. Полученный препарат 4/35а состава

Условия синтеза и результаты исследований гидрата закиси марганца и продуктов его окисления

№ п/п	№ препарата	Условия получения	Цвет	Эмпирическая формула	Фазовый состав по термическому анализу
1	1/24а	Пирохрит, получ. в автоклаве при 150 атм. давлении водорода и 180° из раствора хлористого марганца (40 г $MnCl_2 \cdot 4H_2O$) и едкого кали (600 г) в 1,2 л воды. Сушка в вакууме над фосфорным ангидридом	Прозрачные медве кристаллы	$MnO \cdot nH_2O$	Пирохрит
2	2/24б	То же, что и для препарата 1/24а, но препарат высушен на воздухе при 50° в течение 10 час.	Желто-бурый	$MnO_{1,38} \cdot 0,67H_2O$	Гидрогаусманитовый твердый раствор. Рентгенограмма гаусманита
3	3/24в	Часть препарата 1/24а подвергнута окислению кислородом воздуха при комнатной температуре в течение 2 мес.	»	$MnO_{1,41} \cdot 0,32H_2O$	Гидрогаусманитовый твердый раствор
4	4/35а	Гидрат закиси марганца получен осаждением из раствора сульфата марганца (20 г $MnSO_4 \cdot 5H_2O$ в 1,2 л воды) аммиаком без доступа воздуха. Сушка в вакууме над фосфорным ангидридом	Белый с бежевым оттенком	$MnO \cdot 1,42H_2O$	Гидрат закиси марганца
5	5/35б	Часть препарата 4/35а, высушенного в вакууме, подвергнута окислению кислородом воздуха при комнатной температуре в течение 2 мес.	Желто-бурый	$MnO_{1,36} \cdot 0,38H_2O$	Гидрогаусманитовый твердый раствор + пирохрит ($MnO \cdot nH_2O$)
6	6/35в	Аналогично препарату 4/35а, но высушен не в вакууме, а на воздухе при комнатной температуре в течение 2 мес.	»	$MnO_{1,40} \cdot 0,39H_2O$	Гидрогаусманитовый твердый раствор
7	7/35г	То же, что и для препарата 6/35в, но подвергнут действию кислорода воздуха при комнатной температуре в течение 12 мес.	»	$MnO_{1,44} \cdot 0,20H_2O$	То же

$MnO \cdot 1,12H_2O$ был белого цвета со слегка бежевым оттенком. Часть этого препарата была подвергнута окислению кислородом воздуха при комнатной температуре в течение 2 мес. Полученный таким образом препарат 5/356 был желто-бурого цвета и имел состав $MnO_{1,36} \cdot 0,38H_2O$.

Вторая половина полученного осадением аммиаком препарата была высушена не в вакууме, а сразу на воздухе при комнатной температуре в течение 2 мес. Как и в предыдущем случае, одновременно с обезвоживанием здесь шел и процесс окисления. Состав полученного таким образом желто-бурого препарата 6/35в отвечал $MnO_{1,40} \cdot 0,39H_2O$. Часть последнего препарата была оставлена на воздухе еще в течение 10 мес. В результате этого произошло дальнейшее окисление и был получен препарат 7/35 г состава $MnO_{1,44} \cdot 0,20H_2O$. Цвет его мало отличался от предыдущего.

Термограмма искусственного пирохронта 1/24а, записанная в вакууме (кривая 1—1, фиг. 9), имеет вначале очень небольшой, но ясно выраженный эндотермический эффект при 110—145°, отвечающий превращению, близко еще не изученному. За ним следует резко выраженный эндотермический эффект при 160—210°, отвечающий диссоциации моногидрата. При дальнейшем нагревании до 800° никаких эффектов на термограмме нет.

Термограмма препарата гидрата закиси марганца 4/35а, полученного осаждением аммиаком, аналогична приведенной выше и отличалась от нее только тем, что эффект диссоциации гидрата здесь был размыт и соответствовал более низкой температуре.

При выдерживании полученных осадков гидрата закиси марганца на воздухе они окисляются. Состав образующихся при этом продуктов в зави-

Фиг. 9. Термограммы гидрата закиси марганца (пирохронта) и продуктов его окисления

- 1 — препарат 1/24а, пирохронт $MnO \cdot H_2O$;
 2 — препарат 2/24б, гидрогаусманитовый твердый раствор, нагревание в вакууме; 3 — препарат 2/24в, то же, нагревание на воздухе; 4 — препарат 5/35б, гидрогаусманитовый твердый раствор + пирохронт.

симости от условий получается переменным и может приближаться к составу трехоксида. В качестве примера можно привести препарат 7/35г состава $MnO_{1,44} \cdot 0,20H_2O$, полученный в итоге 12-месячного выдерживания на воздухе гидрата закиси, осажденного аммиаком. Хотя состав препаратов, получаемых в итоге окисления, в некоторых случаях и приближается к составу трехоксида, однако по своей физико-химической природе они не отвечают таковой. Препараты эти, как показывает термический анализ, представляют собой гидратированные продукты, называемые нами гидрогаусманитами, общей формулы $MnO_x \cdot nH_2O$, где значение x , т. е. число атомов кислорода, приходящееся на 1 атом марганца, колеблется

от 1,35 до 1,44, а содержание воды n с возрастанием x уменьшается в пределах от 0,67 до 0,20.

Таким образом, как содержание кислорода, так и воды в препаратах гидрогаусманитов переменны. В отличие от безводной гаусманитовой фазы переменного состава, отвечающей гаусманитовому твердому раствору с переменным содержанием кислорода в безводном гаусманите, гидрогаусманитовая фаза с переменным содержанием не только кислорода, но и воды названа нами гидрогаусманитовым твердым раствором. Как увидим ниже, рентгенограммы ее близки к рентгенограммам для гаусманита.

Образование гидрогаусманитов при окислении характеризуется появлением на их термограммах, полученных в вакууме, типичных эффектов: гидрогаусманитового при $350-450^\circ$, связанного с удалением из гидрогаусманитового твердого раствора воды и с началом удаления избыточного кислорода, и эффекта при $550-600^\circ$, отвечающего полному удалению кислорода до состава Mn_3O_4 . Последний эффект вполне аналогичен эффектам, наблюдаемым на термограммах синтетически полученных безводных гаусманитовых твердых растворов (см. кривые 1—1 и 2—2, фиг. 6).

В качестве примера на фиг. 9 приведена вакуумная термограмма 2—2 окисленного препарата 2/246 состава $MnO_{1,35} \cdot 0,67H_2O$, на которой эндотермический эффект при $356-406^\circ$ отвечает разложению гидрогаусманита с удалением воды и частичным удалением избыточного кислорода, а эффект при 552° — окончательному удалению последнего. Наконец, резко выраженный эндотермический эффект при $1216-1229^\circ$ отвечает полиморфному превращению гаусманита. На термограмме отсутствует эндотермический эффект разложения пирохронта при $160-210^\circ$, из чего видно, что последний полностью разложился при окислении. Рентгенограмма препарата отвечает гаусманиту.

В отличие от образцов природного гаусманита синтетические препараты гидрогаусманитов легко окисляются кислородом воздуха при повышенной температуре. На кривой 3—3 (фиг. 9) нагревания на воздухе предыдущего препарата 2/246 помещен ряд эффектов, указывающих на сложность процессов, протекающих здесь при повышении температуры. Первый эндотермический эффект на кривой, начиная от комнатной температуры до 112° , отвечает удалению непрочной связанной воды. Последняя при нагревании препарата 2/246 в вакууме была полностью удалена при откачке и поэтому не дала эффекта на вакуумной кривой 2—2. Таким образом, часть воды из общего количества 0,67 мол., заключающихся в препарате, связана непрочно и удаляется легко. Второй эндотермический эффект на кривой 3—3 при $412-434^\circ$ аналогичен эффекту при $356-406^\circ$ на вакуумной кривой 2—2 и отвечает разложению гидрогаусманита с выделением оставшейся более прочно связанной воды и частично избыточного кислорода. Дальнейшее нагревание препарата ведет к его окислению, связанному с экзотермическим эффектом при $593-724^\circ$. В результате этого окисления образуется $\beta-Mn_2O_3$, о чем свидетельствует появление при дальнейшем нагревании эндотермического β -курнакитового эффекта при $925-984^\circ$, типичного для диссоциации $\beta-Mn_2O_3$. Последний эффект при $1207-1226^\circ$ гаусманитовый.

Термограммы, аналогичные кривой 2—2 для препарата 2/246, но с более резко выраженными гидрогаусманитовыми эффектами при $350-435^\circ$ и эффектами разложения гаусманитового твердого раствора при $550-600^\circ$, были получены и для препаратов 6/35в и 7/35г.

Таким образом, в итоге разложения и окисления препаратов гидрата закиси марганца происходит образование гидрогаусманитового твердого раствора. В случае неполного окисления пирохронта это обнаруживается

термическим анализом, дающим на термограммах, наряду с термическими эффектами, типичными для образовавшегося при окислении гидрогаусманитового твердого раствора, эндотермический эффект диссоциации пирохроита. В качестве примера приводим вакуумную термограмму 4—4 (фиг. 9) препарата 5/356 состава $MnO_{1,36} \cdot 0,38H_2O$, на которой наряду с эффектами при $350-435^\circ$, 581° и $1200-1223^\circ$, типичными для гидрогаусманитового твердого раствора, имеется дополнительный эндотермический эффект при $200-256^\circ$, отвечающий диссоциации оставшегося неокисленным пирохроита.

В. ВЫВОДЫ

Для существующих двух модификаций гидрата закиси марганца введены обозначения α и β .

а) α - $Mn(OH)_2$, пирохроит, с гексагональной решеткой и параметрами: $a = 3,34 \text{ \AA}$; $c = 4,68 \text{ \AA}$ и $c/a = 1,40$, устойчив при нормальных условиях температуры и давления.

На его дифференциальной термограмме сначала имеется небольшой эндотермический эффект при $110-145^\circ$, за которым следует эндотермический эффект диссоциации гидрата при $160-210^\circ$.

б) β - $Mn(OH)_2$, бекстремит, ромбический, устойчив выше 80° .

Обе модификации энергично окисляются кислородом воздуха.

Из изложенного ясно, что при окислении гидрата закиси марганца в зависимости от условий получаются: при неполном окислении смеси гидрогаусманитового твердого раствора с оставшимся неокисленным гидратом α - $Mn(OH)_2$, а при полном окислении последнего, гидратированные продукты — гидрогаусманиты переменного состава общей формулы $MnO_x \cdot nH_2O$, где значения x колеблются от 1,35 до 1,44, а содержание воды n с возрастанием x уменьшается в пределах от 0,67 до 0,20. Продукты эти представляют собой твердые растворы с переменным содержанием кислорода и воды в гаусманите и названы нами гидрогаусманитовыми твердыми растворами. Рентгенограмма гидрогаусманитового твердого раствора близка к таковой для гаусманита, что указывает на незначительное изменение параметров последнего при растворении в нем избыточного кислорода и воды.

V. ГАУСМАНИТ

A. ОБЩИЙ ОБЗОР

Гаусманит встречается в природе в виде зернистых или массивных кристаллических агрегатов буровато-черного цвета с коричневой или красно-бурой чертой. Облик кристаллов октаэдрический. Весьма обычны двойники по {101}; довольно совершенная спайность по {001}. Удельный вес равен 4,7—4,9; твердость около 4,0—5,0. При исследовании под микроскопом при скрещенных николях сильно анизотропен. В зоне окисления земной коры менее устойчив, чем браунит, и может переходить в пиролюзит и псиломелан.

По рентгеновским данным Аминова [61], решетка гаусманита тетрагональная, пространственно центрированная с параметрами $a = 5,75 \text{ \AA}$, $c = 9,42 \text{ \AA}$, с четырьмя молекулами в элементарной ячейке, или же гранецентрированная с параметрами $a = 8,14 \text{ \AA}$ и $c = 9,42 \text{ \AA}$, с восемью молекулами в ячейке. Она может быть рассматриваема как искаженная шпильевая. Рентгенограммы для гаусманита были получены также другими авторами [19, 35]. В табл. 5, стр. 48 (графа 3) приведены рентгеновские данные для образца природного гаусманита. Установлено, что параметры синтетического и природного гаусманитов одинаковы. Магнитная восприимчивость искусственного Mn_3O_4 найдена равной $54,2 \cdot 10^{-6}$ при 25° [37].

Изучены также различные свойства гаусманита [40, 41, 62], как, например, действие различных травителей, термическое расширение, теплопроводность и др.

1. Искусственное получение

При высоких температурах Mn_3O_4 наиболее устойчив из всех марганцевых окислов. В него при нагревании переходят все высшие и низшие окислы марганца и их гидраты. Нагревание солей марганца, диссоциирующих при повышении температуры, как, например, шевелевой и углекислой солей закиси марганца, в конечном итоге также ведет к образованию Mn_3O_4 . Реакция образования устойчивой на воздухе Mn_3O_4 в результате прокаливании высших соединений представляет большой интерес для аналитической химии в тех случаях, когда количественное определение марганца сводится к взвешиванию его в виде Mn_3O_4 . Его образование при диссоциации Mn_2O_3 или при последовательном распаде Mn_2O_7 изучалось неоднократно [63, 64, 47 и др.]. Процесс диссоциации Mn_2O_3 с образованием Mn_3O_4 по Мейеру и Ретгерсу [63] имеет место на воздухе при 940° , а в кислороде при 1090° . Было найдено и в дальнейшем подтверждено нами, что в некоторых случаях реакция эта является обратимой, зависящей от температуры прокаливании и от степени дисперсности Mn_2O_3 . Обратимость этого процесса была показана также при давлении

кислорода 200 атм [38]. Однако очень продолжительное нагревание Mn_2O_3 при высокой температуре ведет к образованию продукта, не склонного к обратному присоединению кислорода, так что даже весьма продолжительное последующее нагревание Mn_2O_3 на воздухе при температурах, лежащих в области устойчивости Mn_2O_3 (т. е. между 530 и 940°), не дает увеличения веса Mn_2O_3 . Таким образом, при количественном определении марганца в виде Mn_3O_4 необходимо достаточно долго прокалывать его на воздухе выше 940° , чтобы затем не могла помешать реакция обратного присоединения кислорода воздуха.

Получение Mn_3O_4 из высших окислов может быть осуществлено не только прокалыванием их на воздухе до высоких температур, но и действием на них различных восстановителей при значительно более низких температурах. Изучение процессов восстановления окислов марганца водородом проводилось многими авторами [44, 64]. Температуры начала восстановления водородом различных окислов марганца даются [40, 41] в следующих пределах: переход MnO_2 в Mn_2O_3 в интервале 183 — 203° , дальнейшее восстановление Mn_2O_3 до Mn_3O_4 в интервале 203 — 235° и, наконец, восстановление Mn_2O_3 до MnO в очень широком интервале от 255 до 710° [44].

При восстановлении двуокиси марганца окисью углерода сразу образуется Mn_3O_4 при 70 — 105° . Дальнейшее восстановление Mn_3O_4 до MnO имеет место при 250 — 400° [64].

Образование Mn_3O_4 из высших окислов марганца имеет место не только при действии водорода и окиси углерода, но и при действии ряда других восстановителей. В зависимости от условий получения цвет образующейся при этом Mn_3O_4 может быть светложелтым, красно-бурым, коричневым, черно-бурым или черным. Наряду со скрытокристаллическими могут быть получены и явнокристаллические разновидности Mn_3O_4 . Для этого применяли различные методы, как, например, прокалывание скрытокристаллической Mn_3O_4 в струе хлористого водорода.

При прокалывании хлористого марганца в окислительной, насыщенной водяным паром атмосфере были получены кристаллы, вполне идентичные гаусманиту по своей твердости, плотности и другим свойствам.

Продолжительное нагревание при 1000° двуокиси марганца, полученной разложением азотнокислого марганца, а также восстановление водородом при 200° двуокиси, полученной осаждением сульфата марганца персульфатом аммония, ведет [65] к образованию кристаллического порошка Mn_3O_4 . Оптические свойства, плотность и рентгенограммы полученных при этом препаратов вполне тождественны таковым для природных образцов гаусманита.

2. Строение гаусманита

По вопросу о строении Mn_3O_4 были высказаны различные мнения. Одни авторы [66, 67] рассматривают Mn_3O_4 как соединение, содержащее наряду с двухвалентным четырехвалентный марганец, другие [68] — как соединение, содержащее двух- и трехвалентный марганец. Основанием для такого рассмотрения служит его отношение к различным химическим реагентам. Первые основывают свои выводы на том, что при действии разбавленной азотной кислоты и некоторых других химических реагентов гаусманит разлагается с образованием соли закиси марганца и выделением осадка двуокиси. Эта реакция, по мнению этих авторов, показывает, что в Mn_3O_4 мы имеем 2 атома двухвалентного марганца и 1 атом четырехвалентного, так что структура соединения отвечает формуле $Mn_2^{2+}Mn^{4+}O_4$.

Авторы [68, 41], рассматривающие Mn_3O_4 как соединенные, заключающее двух- и трехвалентный марганец, т. е. как $Mn^{2+} \cdot Mn_2^{3+} \cdot O_4$, основываются на том, что при действии на гаусманит некоторых реагентов, в частности уксусной кислоты, наблюдается образование трехвалентного марганца. Горячие растворы хлористого аммония также разлагают Mn_3O_4 с образованием хлористого марганца и осадка Mn_2O_3 . Образование ионов трехвалентного марганца наблюдается также при растворении Mn_3O_4 в концентрированных кислотах. Такое химическое поведение Mn_3O_4 дает право предполагать, что в нем наряду с двухвалентным марганцем имеется марганец в трех-, а не в четырехвалентной форме.

Структурную формулу с трехвалентным марганцем приписывают гаусманиту, например, А. М. Зацько и В. Ф. Стефановский [24]. Образование осадка двуокиси марганца при растворении Mn_3O_4 в разбавленной серной кислоте авторы объясняют тем, что процесс растворения протекает в две стадии: сначала по схеме



происходит образование нестойкого иона трехвалентного марганца, а затем он разлагается по уравнению



с образованием гидратированной двуокиси.

Согласно некоторым исследованиям [41], образовавшийся в растворе нестойкий ион трехвалентного марганца может быть стабилизирован азотной, фосфорной или плавиковой кислотами и их солями. Применяя для стабилизации плавиковую кислоту и фтористый калий, которые образуют с марганцем комплексную соль состава $4KF \cdot Mn_2F_6 \cdot 2H_2O$, можно добиться полного растворения Mn_3O_4 с сохранением трехвалентности марганца. Растворы, получившиеся таким образом А. М. Зацько и В. Ф. Стефановским [24], были малинового цвета и титровались ими потенциометрически раствором сернокислотной соли закиси железа. Полученные при этом результаты были весьма близки к теоретическому содержанию иона трехвалентного марганца, рассчитанному согласно структурной формуле $MnO \cdot Mn_2O_3$. Свой взгляд на строение Mn_3O_4 авторы подтверждают также изучением окислительно-восстановительного потенциала, возникающего при растворении Mn_3O_4 в разбавленной серной кислоте. Тот же метод разложения серной кислотой в присутствии фтористого калия или натрия для определения трехвалентного марганца в гаусманите и в марганцевых рудах применяли Э. И. Эристави и Д. Н. Барнабишвили [25]. В. И. Вернадский и С. М. Курбатов [70] тоже высказывают мнение, что может быть, правильно считать гаусманит производным трехвалентного марганца с формулой, отвечающей $MnO \cdot Mn_2O_3$.

Рентгенографические исследования вносят большую ясность в вопрос о структуре гаусманита.

Согласно рентгеновским данным Аминова [61], как мы видели выше, гаусманит имеет тетрагональную пространственно- или гранецентрированную решетку, в последнем случае с восемью молекулами Mn_3O_4 в элементарной ячейке. Структура его похожа на структуру кубического магнетита Fe_3O_4 с тем отличием, что соотношение осей a : c здесь равно 1 : 1,16 вместо 1 : 1 для магнетита.

Вопрос о структуре, природе и расположении атомов в решетке Mn_3O_4 был изучен Вервеем и Бером [71]. Им установлено, что среди оксидов типа R_3O_4 со шпинеллевой или шпинеллоподобной структурой Mn_3O_4 и

Co_3O_4 в отличие от Fe_3O_4 обладают весьма низкой электронной проводимостью. На основании этого они пришли к заключению, что валентность и расположение ионов, образующих эти окислы, различны. Гранецентрированная решетка Mn_3O_4 может быть рассматриваема как искаженная решетка шпинелевого типа, и по аналогии с кубической шпинелевой решеткой Co_3O_4 она построена из двух- и четырехвалентных ионов марганца. Структура окисла должна быть, следовательно, отнесена к нормальному шпинелевому типу и отвечает формуле $\text{Mn}_2^{2+}\text{Mn}^{4+}\text{O}_4$, а не $\text{Mn}^{2+}\text{Mn}_2^{3+}\text{O}_4$. Кубическая же шпинелевая решетка Fe_3O_4 в отличие от предыдущих построена из двух- и трехвалентных ионов железа и может быть представлена в виде $\text{Fe}^{2+}\text{Fe}_2^{3+}\text{O}_4$.

Интенсивности линий рентгенограммы гаусманита находятся в хорошем согласии с предположением, что структура его отвечает вышеприведенной формуле $\text{Mn}_2^{2+}\text{Mn}^{4+}\text{O}_4$.

Минералы группы шпинели, к которой относится гаусманит, рассматривают в настоящее время [72, 73] не как соли кислородных кислот, а как двойные окислы. С этой точки зрения гаусманит представляет собой, таким образом, двойной окисел, а не солеобразное соединение, производное от двуокиси марганца, как кислотного ангидрида.

Вышеприведенные рентгеновские данные о наличии в решетке гаусманита ионов двух- и четырехвалентного марганца находятся в соответствии с аналитическими определениями Файфа [28], который в итоге разложения гаусманита соляной кислотой в присутствии ацетилацетона нашел, что в составе гаусманита на 1 ион четырехвалентного марганца приходится 2 иона двухвалентного. Однако наблюдается несоответствие указанной структурной формулы гаусманита, подтвержденной рентгеноанализом, с химическим поведением гаусманита, образующим при действии некоторых реагентов ионы трехвалентного марганца. Очевидно также, что в случае принятия вышеуказанной структурной формулы приписываемое иногда гаусманиту название закисл-окиси марганца неверно. Для окончательного решения рассматриваемого вопроса необходимы дальнейшие исследования с применением других методов, и в том числе исследования магнитной анизотропии [74].

В 1931 г. Х. С. Никогосян [75] получил кривую нагревания образца природного гаусманита из Ильменау (Тюрингия) и при нагревании до 1000° не обнаружил никаких термических эффектов. На отсутствие термических эффектов на кривой нагревания гаусманита, проведенной до 1000° , указывают также Кульц и Перфетти [76] в работе, опубликованной в 1950 г. Однако нами и Т. В. Роде [33, 34, стр. 82] еще в 1934 г. на дифференциальной кривой нагревания для природного образца гаусманита из того же месторождения, проведенной до 1100° , был получен ясно выраженный эндотермический эффект в интервале $896-972^\circ$. Рентгенограмма, снятая с образца после нагревания, дала только линии исходного гаусманита. Это указывает на то, что полученный на термограмме эндотермический эффект не сопровождается явным изменением структуры вещества. Это согласуется с результатами, полученными Павловичем [77], проводившим нагревание природного гаусманита до более высокой, чем мы, температуры. На кривой нагревания автором было получено два эндотермических эффекта при 950 и 1160° .

Б. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Гаусманит Mn_3O_4 является конечным продуктом, в который превращаются при нагревании до высоких температур как окисные соединения марганца (окислы и гидроокислы), так и ряд марганцовых солей с летучим

кислотным остатком. В частности, как мы видели выше, образование гаусманита и гаусманитовых твердых растворов с избыточным содержанием кислорода в гаусманите до состава $MnO_{1.40}$ имеет место при окислении закиси марганца кислородом.

Нами были приготовлены препараты гаусманита термическим разложением искусственных и природных окислов и гидроокислов марганца и некоторых его солей. Для выяснения природы и свойств как полученных препаратов, так и естественных образцов гаусманита они были подвергнуты физико-химическому изучению.

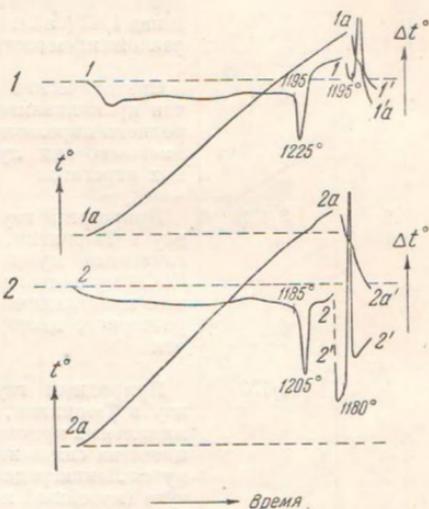
В табл. 4 приведены данные химического и рентгеновского анализа для некоторых исследованных нами синтетических и природных гаусманитов. На фиг. 10 и 11 даны их термограммы, полученные в различных условиях.

Два первых препарата 1/231 и 2/232 (табл. 4) являлись образцами синтетически приготовленного гаусманита. Рентгенограммы их отвечали гаусманиту.

Препарат 1/231 получен из искусственной двуокиси марганца прокаливанием ее при 970° в течение 2 час. Двуокись же, в свою очередь, была приготовлена из азотнокислого марганца термическим разложением его при 150° и обработкой полученного осадка при нагревании крепкой азотной кислотой. На термограмме 1—1 (фиг. 10) полученного таким образом препарата гаусманита, проведенной на воздухе, имеется один хорошо выраженный гаусманитовый эффект при $1195\text{—}1225^\circ$.

Препарат 2/232 получен прокалыванием природного шролюзита при тех же условиях, что и препарат 1/231, т. е. в течение 2 час. при 970° . Термограмма 2—2 (фиг. 10) этого препарата для сопоставления с предыдущей была проведена в вакууме. Несмотря на полное устранение влияния кислорода воздуха, на ней тоже имеется хорошо выраженный гаусманитовый эффект при тех же примерно температурах, а именно при $1185\text{—}1205^\circ$. Вакуумная кривая охлаждения, имеющая экзотермический эффект при 1180° , указывает на обратимость этого эффекта в условиях нагревания в вакууме. Он наблюдается во всех случаях, когда конечный продукт превращения — гаусманит, и поэтому назван нами гаусманитовым. Его наличие на термограмме любого препарата марганца может служить показателем образования гаусманита в процессе нагревания.

При нагревании и выдерживании образцов синтетических гаусманитов в кварцевом тензодатчике в вакууме при 1190° никакого увеличения давления не наблюдается, что свидетельствует об отсутствии процесса диссоциации, связанного с выделением кислорода. Как химический, так и рентгеновский анализы препаратов, нагретых в вакууме до 1190° и затем охлажденных в вакууме, отвечают гаусманиту. Все это свидетельствует о том, что наблюдаемое при $1180\text{—}1225^\circ$ обратимое превращение, установленное уже ранее нами и Т. В. Роде [33], действительно не связано с из-



Фиг. 10. Термограммы синтетических β -гаусманитов (β - Mn_2O_4).

1 — препарат 1/231, β - Mn_2O_4 , нагревание на воздухе; 2 — препарат 2/232, β - Mn_2O_4 , нагревание в вакууме

Условия синтеза и результаты исследования искусственных и природных образцов гаусманита

№ п/п	№ препарата	Условия получения или месторождение	Атомы кислорода на 1 атом марганца	Рентгенограмма
1	1/231	Синтетический гаусманит, получен прокаливанием в течение 2 час. при 970° искусственной двуокиси марганца 1/42 (табл. 20), приготовленной разложением азотнокислого марганца	1,35	Гаусманит
2	2/232	Синтетический гаусманит, получен прокаливанием при 970° природного пиролюзита 1/147 (табл. 18), лпвшего вид лучистых, игольчатых агрегатов	1,37	»
3	3/138	Природный гаусманит из Ильменау в Тюрингии, получен из Геологического музея Академии Наук СССР (музейный ном р 17859); массивные кристаллические агрегаты бурого-черного цвета; черта красно-бурая	1,35	»
4	4/133	Природный гаусманит из Ильменау в Тюрингии, в больших пирамидальных кристаллах бурого-черного цвета на сплошном гаусманите, из музея Ленинградского горного института (музейный номер 303—1); черта красно-бурая	1,35	»

менением состава, а отвечает полиморфному превращению исходной синтетической модификации гаусманита, названной нами β -модификацией Mn_3O_4 , в другую полиморфную модификацию, названную нами γ -модификацией Mn_3O_4 и устойчивую лишь выше 1200°. Последняя при охлаждении снова превращается в обычную β - Mn_3O_4 .

Это заключение подтверждается рентгеновскими данными Мак Мурди и Головатю [2], установившими, что при 1170° тетрагональная решетка гаусманита, являющаяся искаженной шпинелевой, превращается в кубическую решетку с параметром $a = 8,7 \text{ \AA}$ со шпинелевой структурой, изоструктурной с $MgO \cdot Al_2O_3$. Превращение это может быть отнесено к типу превращений, наблюдаемых у различных модификаций кремнезема, например, при превращении α -кварц \rightleftharpoons β -кварц [78].

Таким образом, мы видим, что на кривых нагревания искусственных гаусманитов имеется обратимый эндотермический эффект в интервале 1180—1225°, отвечающий обратимому полиморфному превращению тетрагональной β -модификации гаусманита в кубическую γ -модификацию, а не диссоциацию Mn_3O_4 , как полагают В. М. Какабадзе [79], Ховда и Соне [47], Голтерман [38] и др.

Два следующих образца 3/138 и 4/133 (табл. 4) отвечают природным образцам гаусманитов из месторождения Ильменау в Тюрингии. Рентгенограммы образцов отвечали гаусманиту. На термограмме I—I (фиг. 11) образца

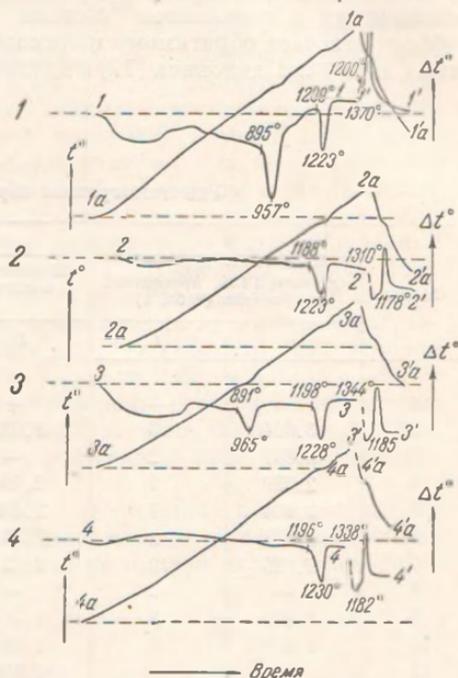
3/138, нагретого до 1370° , имеются два эндотермических эффекта при $895-957^{\circ}$ и $1209-1223^{\circ}$. Последний из этих эффектов, как видно из кривой охлаждения $1'-1$ является обратимым и отвечает превращению $\beta\text{-Mn}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons \gamma\text{-Mn}_2\text{O}_4$. Для подтверждения обратимости последнего эффекта и исключения возможного влияния кислорода воздуха продукт, полученный в итоге предыдущего нагревания, был нагрет вторично в вакууме. На полученной таким образом кривой 2—2 (фиг. 11) отсутствует эффект, отвечающий первому эндотермическому эффекту кривой 1—1, но снова имеется хорошо выраженный эндотермический эффект при $1188-1223^{\circ}$. Он тоже обратим, как об этом свидетельствует экзотермический эффект при 1178° на его кривой охлаждения $2'-2'$.

Аналогично образцу 3/138 на кривой нагревания 3—3 (фиг. 11) второго природного образца гаусманита 4/133 (табл. 4) тоже получены два эндотермических эффекта при $891-965^{\circ}$ и $1198-1228^{\circ}$.

В связи с предположением, что первый эндотермический эффект на термограмме природного гаусманита мог бы отвечать разложению более высоко окисленного продукта, возможно, образующегося при нагревании вещества на воздухе, нами проведены химический анализ и рентгеновское исследование образца 3/138, прогретого в течение 2 час. на воздухе при 840° . Химический анализ не показал окисления вещества, а рентгенограмма оказалась отвечающей исходному гаусманиту без наличия каких-либо дополнительных линий. Термограмма такого предварительно прогретого при 840° образца оказалась тождественной исходной, но с менее резко выраженным первым эндотермическим эффектом. Тот же образец, но прогретый в течение 2 час.

при более высокой температуре, а именно при 920° дал (термограмма 4—4, фиг. 11) всего лишь один обратимый эндотермический эффект при $1196-1230^{\circ}$ и рентгенограмму, тождественную с таковой для исходного образца. Рентгенограммы прогретых до $1300-1340^{\circ}$ образцов гаусманитов также показывают наличие неизменной решетки начального гаусманита.

При нагревании природных образцов гаусманита 3/138 и 4/133 в кварцевом тевизвдиометре в вакууме от комнатной температуры до 1200° никакого повышения давления не происходит, что также свидетельствует об отсутствии процесса диссоциации, связанного с выделением кислорода, как в области первого, так и в области второго термического эффекта. Обратимость гаусманитового эффекта на кривых нагревания образцов гаусманита, записанных на воздухе и в вакууме, химический и рентге-



Фиг. 11. Термограммы природных α -гаусманитов и продуктов их нагревания— β -гаусманитов.

1 — образец 3/138, $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_4$, природный, из Ильменау (Тюрингия); 2 — $\beta\text{-Mn}_2\text{O}_4$, повторный нагрев образца 3/138 в вакууме; 3 — образец 4/133, $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_4$, природный из Ильменау (Тюрингия); 4 — препарат $\beta\text{-Mn}_2\text{O}_4$, получен нагреванием образца 3/138 при 920°

новские анализы конечных продуктов (см. табл. 4), а также тензиметрические исследования показывают, что диссоциация гаусманита при нагревании не происходит, хотя, как выше уже упоминалось, Хонде и Соле [47], Голтерман [38] (экспериментальные данные последним автором не приведены) и другие считают, что уже при 1300° Mn_2O_4 диссоциирует. По данным Симона и Фехера [59] диссоциация гаусманита в вакууме имеет место уже при 1185°.

Таким образом, первый эндотермический эффект на термограммах природных образцов гаусманита отвечает необратимому превращению, не связанному с изменением состава и структуры вещества. Второй же эффект отвечает обратимому полиморфному превращению. Нами, в согласии с данными Павловича [77] и в отличие от данных Х. С. Никогосяна [75],

Таблица 5

Рентгенограммы образцов гаусманитов

№ п/д	1		2		3	
	Образец 3/138, природный гаусманит (табл. 4)		Препарат 5/256 (табл. 6), синтетический гидрогаусманит		Гаусманит, Лянгбея, Швеция [49]	
	D	I	D	I	D	I
1	—	—	—	—	4,851	7
2	3,061	3	3,031	1	3,048	5
3	2,847	2	—	—	2,869	2
4	2,739	7	2,704	3	2,736	9
5	2,464	7	2,458	4	2,465	10
6	2,338	3	2,337	1	2,331	5
7	2,025	3	2,025	1	2,020	6
8	—	—	—	—	1,809	1
9	1,786	3	1,789	1	1,775	5,5
10	1,693	3	1,691	1	1,686	2
11	—	—	1,629	1	1,626	1
12	1,570	5	1,555	3	1,568	6
13	1,536	7	1,535	2	1,534	8
14	—	—	—	—	1,459	1
15	1,432	5	1,433	1	1,431	5
16	—	—	—	—	1,402	1
17	—	—	—	—	1,375	1
18	1,336	2	—	—	1,337	2
19	—	—	—	—	1,320	3
20	1,274	3	1,274	1	1,236	1
21	1,228	2	—	—	1,224	3
22	—	—	—	—	1,213	1
23	1,194	2	—	—	1,187	3
24	1,178	2	—	—	1,173	3
25	—	—	—	—	1,140	1
26	1,119	2	—	—	1,126	4
27	1,081	2	—	—	1,093	1
28	1,063	2	—	—	1,073	5
29	1,033	3	—	—	1,051	3
30	1,018	2	—	—	—	—

установлено наличие двух связанных с эндотермическими эффектами превращений на термограмме природного гаусманита. Синтетические образцы гаусманитов, полученные термическим разложением окисных соединений и солей марганца, дают, как мы видели выше, на термограммах лишь один эндотермический эффект, отвечающий последнему обратному превращению.

Для образцов природного гаусманита, претерпевающих при $890-960^\circ$ необратимое превращение, не связанное с изменением состава и структуры, нами вводится обозначение α - Mn_3O_4 . При температуре первого эндотермического эффекта образцы α - Mn_3O_4 превращаются в β - Mn_3O_4 .

Таким образом, безводный гаусманит существует в двух модификациях: одной, названной нами α -модификацией Mn_3O_4 и отвечающей природному гаусманиту, и другой, названной нами β -модификацией Mn_3O_4 , получаемой искусственно прокаливанием различных марганцовых соединений (окислов, солей и др.). При нагревании выше 960° α - Mn_3O_4 переходит в β - Mn_3O_4 . Это превращение, связанное с поглощением тепла, необратимо и не сопровождается изменением кристаллической структуры; α - Mn_3O_4 может быть получена также синтетически (см. ниже).

Синтетические препараты α - и β -модификаций гаусманита, полученные в разных условиях, согласно нашим и В. Г. Кузнецова данным [80], имеют тетрагональную решетку — либо пространственно центрированную с параметрами, равными: $a \approx 5,75 \text{ \AA}$ и $c \approx 9,42 \text{ \AA}$, либо центрогранную с параметрами, колеблющимися в зависимости от условий получения в интервале: $a = 8,12 - 8,17 \text{ \AA}$, $c = 9,36 - 9,49 \text{ \AA}$ и $c/a = 1,152 - 1,156$. В табл. 5 (графа 1) приведены рентгеновские данные для образца 3/138 природного α -гаусманита. Для него $a = 8,148 \text{ \AA}$, $c = 9,410 \text{ \AA}$ и $c/a = 1,155$. Результаты рентгеноанализа согласуются с литературными данными.

Кубическая γ -модификация Mn_3O_4 получается при нагревании β - Mn_3O_4 выше 1180° . При охлаждении γ - Mn_3O_4 ниже этой температуры она переходит обратно в β -модификацию, давая на кривой охлаждения резко выраженный экзотермический эффект.

В. ВЫВОДЫ

В результате физико-химического изучения природных и искусственных препаратов гаусманитов нами установлено существование трех модификаций гаусманита, а именно:

а) α - Mn_3O_4 , природный гаусманит с тетрагональной решеткой и параметрами: $a = 8,148 \text{ \AA}$, $c = 9,410 \text{ \AA}$ и $c/a = 1,155$. На его дифференциальной термограмме имеются эндотермические эффекты: α -гаусманитовый, необратимый при $\sim 890-960^\circ$, и β -гаусманитовый, обратимый при $1180-1220^\circ$.

б) β -Гаусманитовый эндотермический эффект отвечает необратимому превращению природного α -гаусманита в β -модификацию гаусманита. Это превращение протекает с поглощением тепла, но без изменения структуры решетки вещества. Препараты α - Mn_3O_4 , дающие эндотермические эффекты превращения, аналогичные природным образцам, могут быть получены также синтетическим обезвоживанием гидрогаусманита (см. ниже, стр. 55).

в) β -Гаусманитовый эффект отвечает обратимому превращению образцов β - Mn_3O_4 в кубическую γ -модификацию Mn_3O_4 .

г) β - Mn_3O_4 с решеткой, аналогичной α - Mn_3O_4 . Получается нагреванием α - Mn_3O_4 выше $890-960^\circ$. На дифференциальной термограмме дает только обратимый β -гаусманитовый эффект (при $1180-1220^\circ$), отвечающий превращению β - Mn_3O_4 в кубическую γ - Mn_3O_4 . β -Модификация Mn_3O_4 по-

лучается также при нагревании выше указанной температуры других соединений марганца, как то: окислов, гидроокислов, ряда солей, например азотнокислой соли закиси марганца и др.

в) $\gamma\text{-Mn}_2\text{O}_4$ с кубической решеткой шпинелевого типа с параметром $a = 8,7 \text{ \AA}$. Устойчива лишь выше 1180° . Образуется при нагревании α - и $\beta\text{-Mn}_2\text{O}_4$ выше указанной температуры. При охлаждении ниже этой температуры превращается в $\beta\text{-Mn}_2\text{O}_4$, давая экзотермический эффект на кривой охлаждения при 1180° .

Избыточный кислород в образцах α - и β -модификаций гаусманитов, в согласии с приведенными выше результатами физико-химического исследования продуктов окисления безводной закиси марганца, а также в согласии с данными, полученными ранее нами и Т. В. Роде [34], находится в виде α - и β -гаусманитовых твердых растворов.

VI. ГИДРОГАУСМАНИТ

А. ОБЩИЙ ОБЗОР

При синтезе гаусманитов из водных растворов обычно получают не безводные гаусманиты Mn_3O_4 , а гидратированные препараты общей формулы $Mn_3O_4 \cdot nH_2O$, которые могут быть названы гидрогаусманитами. В зависимости от условий синтеза цвет этих препаратов получается от желто-бурого до шоколадного [41]. Можно указать на следующие методы [41] синтеза гидрогаусманитов:

1) Обработка щелочью растворов, содержащих соответствующее количество ионов двух- и четырехвалентного марганца, или же растворов, полученных обработкой гаусманита избытком холодной концентрированной серной, соляной, уксусной или шавелевой кислот.

2) Окисление кислородом воздуха аммиачных растворов солей двухвалентного марганца, содержащих хлористый аммоний [60]. При продувании воздуха или при долгом стоянии на воздухе растворы эти выделяют осадок гидратированной Mn_3O_4 желто-бурого цвета.

3) Электролиз водных растворов хлористого, сернистого или азотнокислого натрия с применением в качестве анода металлического марганца.

4) Добавление свежесажженной двуокиси марганца к нагретому раствору хлористого марганца, содержащему хлористый аммоний [68]. Темный цвет образующегося вначале осадка переходит постепенно в желто-бурый.

5) Восстановление гидратированной двуокиси марганца сульфитом аммония [68].

6) Восстановление водородом при давлении 120—170 атм. и 250—300° водного раствора азотнокислого марганца или перманганата калия. При этих условиях А. Киселев [81] получил кристаллический продукт, имевший после сушки при 120° состав $Mn_3O_4 \cdot H_2O$. После сушки при 180° препарат потерял всю воду.

7) Окисление гидрата закиси марганца.

В указанных случаях, в зависимости от условий опыта, в качестве одного из продуктов окисления наблюдается образование гидратированных препаратов переменного состава с тетрагональной решеткой, как у безводного гаусманита. Такие препараты были получены Симоном [57] при окислении кислородом воздуха синтетического пирохрита, Никольсом и Валтоном [60]—при окислении осадков гидрата закиси, полученной при неполном осаждении щелочью растворов хлористого марганца, а также в различных условиях — Фейткнехтом и Марти [56]. Степень окисления препаратов, синтезированных последними авторами, колебалась в зависимости от условий в пределах от $MnO_{1,15}$ до $MnO_{1,43}$, а содержание воды отвечало примерно 0,5 моля на моль MnO_x . Для окисления помимо кислорода воздуха может быть применена и перекись водорода.

Измерения магнитной восприимчивости, произведенные Альбрехтом [2] для препаратов гидрогаусманитов состава $MnO_{1,35-1,45}$, полученных

осаждением марганца из растворов хлористого марганца аммиаком в присутствии хлористого аммония и окислителя (кислорода воздуха или перекиси водорода), показало, что в пределах от -183 до 20° зависимость между величиной обратной магнитной восприимчивости и абсолютной температурой не является линейной, и закон Кюри здесь не применим. Величина магнитной восприимчивости, измеренная при 17° для препаратов, синтезированных в различных условиях, колебалась в пределах $42,4-44 \cdot 10^{-6}$.

Б. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

1. Синтез препаратов и термический анализ в вакууме

Вопрос о физико-химической природе продуктов, получающихся при применении различных методов, рекомендуемых в литературе для получения гидрогаусманитов, и вопрос о том, образуются ли здесь гидраты постоянного или переменного состава, до сих пор оставался невыясненным.

Выше нами было показано, что при окислении осажденного гидрата закиси марганца кислородом воздуха могут быть получены препараты, являющиеся типичными гидрогаусманитами (см. главу IV и фиг. 9, кривые 2, 3 и 4).

Препараты гидрогаусманитов могут быть получены также в определенных условиях при окислении растворов солей закиси марганца различными окислителями — кислородом, перекисью водорода, перманганатом и др.

В табл. 6 приведены данные химического, термического и рентгеновского анализа для некоторых полученных нами различными методами препаратов. Содержание воды в них подсчитано по разности из содержания марганца и активного кислорода. Термограммы исследованных препаратов представлены на фиг. 12—15.

Очень интересно искусственное получение гидрогаусманитов. Нами были применены следующие методы их получения: окисление перекисью водорода аммиачных растворов солей закиси марганца; окисление тех же растворов кислородом воздуха; окисление кислородом воздуха растворов, содержащих гидрат закиси, осажденной едкими щелочами, и восстановление водородом под большим давлением при высокой температуре растворов перманганата калия. Кроме того, были получены препараты окислением гидрата закиси марганца бромом.

Препарат 1/28 (табл. 6) был приготовлен кипячением осадка, полученного осаждением перекисью водорода раствора соли закиси, содержавшего аммонийные соли и аммиак. В результате получился осадок оранжево-желтого цвета, состав которого после высушивания в вакууме над фосфорным ангидридом отвечал формуле $MnO_{1,35} \cdot 0,22H_2O$ и дал на рентгенограмме линии гаусманита. На термограмме 1—1 (фиг. 12) этого препарата, полученной при нагревании в вакууме, за небольшим эндотермическим эффектом удаления сорбированной воды при 87° следуют сначала два слабо выраженных эндотермических эффекта при 365° и 585° , а затем два резко выраженных тоже эндотермических эффекта при $793-852^\circ$ и $1216-1230^\circ$. Последний эффект обратим, как об этом свидетельствует кривая охлаждения этого препарата 1'—1' (фиг. 12), имеющая экзотермический эффект, начинающийся с 1213° .

Сопоставление полученной термограммы с термограммами природных гаусманитов (кривые 1—1 и 3—3, фиг. 11) показывает, что два последних эндотермических эффекта вполне аналогичны таковым на термограммах природных гаусманитов. Первый из них, как и у природных гаусманитов,

Условия синтеза и результаты исследования препаратов гидрогаусманита и гидрогаусманитовых твердых растворов

№ п/п	№ препарата	Условия получения	Цвет	Эмпирическая формула	Фазовый состав	
					по термическому анализу	по рентгеноанализу
1	1/28	Осаждение аммиаком при комнатной температуре из 4,5 л 2%-ного раствора сернокислой соли закиси марганца, содержащего 400 мл 30%-ного раствора перекиси водорода. Сначала к раствору добавлено $\frac{2}{3}$ эквивалентного количества аммиака. После нагревания до кипения добавлена еще $\frac{1}{3}$ эквивалентного количества аммиака. Кипячение в течение 1 часа. Осадок отмыт; высушен при 60°	Оранжево-желтый	$MnO_{1,45} \cdot 0,22H_2O$	Гидрогаусманитовый твердый раствор в α - Mn_2O_4 .	Гаусманит
2	2/83	Аналогично препарату 1/28, но с добавлением сразу избытка аммиака; кипячение в течение $\frac{1}{2}$ часа. Осадок отмыт и высушен при 60°	Светлорычинный	$MnO_{1,38} \cdot 0,29H_2O$	То же в α - Mn_2O_4 + β - Mn_3O_4	—
3	3/25a	Аналогично предыдущему препарату 2/83, но после добавления аммиака и нагревания до 70° дополнительно добавлено еще 40 мл перекиси водорода. Нагрев при 95—100° в течение 50 мин., осадок отмыт и высушен при 60°	Буро-коричневый	$MnO_{1,40} \cdot 0,35H_2O$	То же	—
4	4/84	Весьма медленное попеременное добавление к аналогичному, как при синтезе препарата 1/28, раствора перекиси водорода и аммиака в избытке. Нагревание до кипения в течение $\frac{1}{2}$ часа. Осадок отмыт и высушен при 60°	То же	$MnO_{1,45} \cdot 0,38H_2O$	Гидрогаусманитовый твердый раствор в β - Mn_3O_4	—

Таблица 6 (окончание)

№ п/п	№ пробы	Условия получения	Цвет	Эмпирическая формула	Фазовый состав	
					по термическому анализу	по рентгенанализу
5	5/256	Аналогично препарату 4/84, затем нагрев до кипения в течение 1 часа. Осадок отмыт и высушен при 60°.	Буро-коричневый	$MnO_{1,45} \cdot 0,48H_2O$	Гидрогаусманитовый твердый раствор в $\alpha-Mn_2O_4 + \beta-Mn_2O_4$ То же	Гаусманит
6	6/86	Добавление к 200 мл насыщенного раствора азотнокислого марганца 170 г хлористого аммония и избытка аммиака. Раствор разведен до 4 л и в течение 110 час. через него продували при комнатной температуре воздух. Отмыт и высушен на воздухе	То же	$MnO_{1,38} \cdot 0,48H_2O$	То же	—
7	7/85	Добавление к 4 л 25%-ного раствора сернокислого марганца раствора, содержащего 150 г NaOH. Через раствор и те же 65 час. продувался воздух	Светлобурый	$MnO_{1,38} \cdot 0,20H_2O$	Гидрогаусманитовый твердый раствор в $\beta-Mn_2O_4 + \text{пиррохрит}$	—
8	8/10	Осаждение при комнатной температуре аммиаком 2%-ного раствора хлористого марганца, содержащего свободный бром. Осадок отмыт и высушен на воздухе	Темнобурый	$MnO_{1,47} \cdot 0,40H_2O$	β -Гидрогаусманитовый твердый раствор	Липкий ист
9	9/54	Восстановление в автоклаве водородом (81 мл насыщенного раствора перманганата калия, подкисленного азотной кислотой (50 мл 1:1) при 320° и давлении 270 атм.	Светлобурый	$MnO_{1,11} \cdot 0,44H_2O$	То же + $\beta-Mn_2O_4$	$Mn_2O_4 + \beta-Mn_2O_4$

отвечает превращению α -модификации гаусманита в β -модификацию и расположен при несколько более низкой температуре, а второй, наблюдаемый не только у природных, но и у синтетических препаратов гаусманитов (кривые 1—1 и 2—2 синтетических гаусманитов, фиг. 10), отвечает обратимому полиморфному превращению β -модификации гаусманита в γ -модификацию.

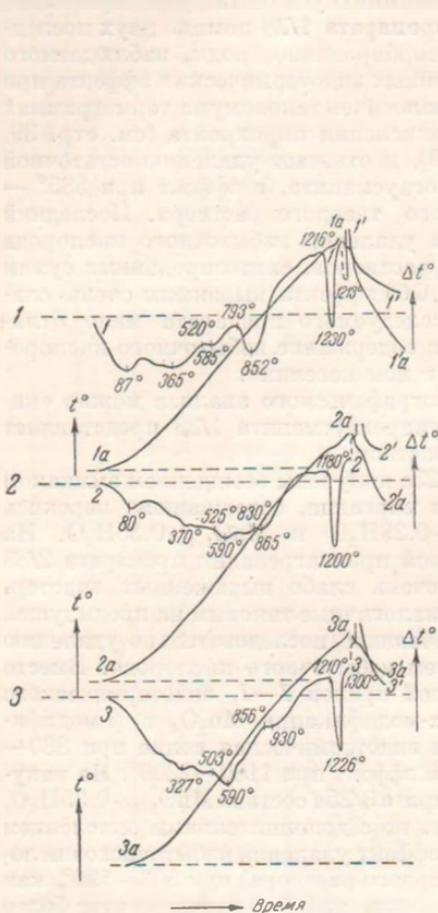
На термограмме рассматриваемого препарата 1/28 помимо двух последних эффектов и эффекта удаления сорбированной воды, наблюдаемого при 87° , имеются еще два слабо выраженных эндотермических эффекта при 365 и 585° . Первый из этих эффектов аналогичен таковому на термограммах продуктов, полученных в результате окисления пирохроита (см. стр. 39, термограммы 2—2, 3—3 и 4—4, фиг. 9), и отвечает удалению остаточной более прочно связанной воды из гидрогаусманита, а эффект при 585° — удалению кислорода из гаусманитового твердого раствора. Последний эффект аналогичен наблюдаемому при удалении избыточного кислорода из препаратов гаусманитовых твердых растворов, синтезированных сухим путем (см. кривые 1—1 и 2—2, фиг. 6). Оба эффекта выражены очень слабо, так как состав $MnO_{1,33} \cdot 0,22H_2O$ исследуемого препарата мало отличается от состава гаусманита $MnO_{1,33}$ и содержание избыточного кислорода в гаусманитовом твердом растворе в нем невелико.

Таким образом, на основании термографического анализа можно сказать, что рассматриваемый препарат гидрогаусманита 1/28 представляет собой α -гидрогаусманитовый твердый раствор.

Два следующих препарата 2/83 и 3/25а получены осаждением аммиаком из растворов сернокислой соли закиси марганца, содержавших перекись водорода. Их состав отвечал $MnO_{1,38} \cdot 0,29H_2O$ и $MnO_{1,40} \cdot 0,35H_2O$. На термограмме 2—2 (фиг. 12), полученной при нагревании препарата 2/83 в вакууме, наблюдаются сначала три очень слабо выраженных эндотермических эффекта при 80 , 370 и 590° , аналогичные таковым на предыдущей термограмме 1—1 образца 1/28 и отвечающие последовательно удалению слабо и прочно связанной воды и затем избыточного кислорода. Вместо резко выраженного, как на предыдущей кривой 1—1, эндотермического эффекта, отвечающего превращению α -модификации Mn_3O_4 в β -модификацию, здесь имеется лишь небольшая эндотермическая волна при 830 — 865° , за которой следует гаусманитовый эффект при 1180 — 1200° . На вакуумной термограмме 3—3 (фиг. 12) препарата 3/25а состава $MnO_{1,40} \cdot 0,35H_2O$, полученного аналогично предыдущему, но с дополнительным окислением перекисью водорода, эндотермический эффект удаления избыточного кислорода (разложения гаусманитового твердого раствора) при 503 — 590° , как и следовало ожидать, выражен более резко, так как препарат этот более богат избыточным кислородом, чем оба предыдущих. Аналогично термограмме 2—2 (фиг. 12), эндотермический эффект превращения α -модификации Mn_3O_4 в β -модификацию, здесь выражен слабо при 856 — 930° . Это объясняется тем, что в условиях синтеза последних двух препаратов наряду с α - Mn_3O_4 происходит образование также и β -модификации Mn_3O_4 . Последний эффект на этой кривой при 1210 — 1226° гаусманитовый, т. е. отвечает обратимому превращению β - Mn_3O_4 в γ - Mn_3O_4 .

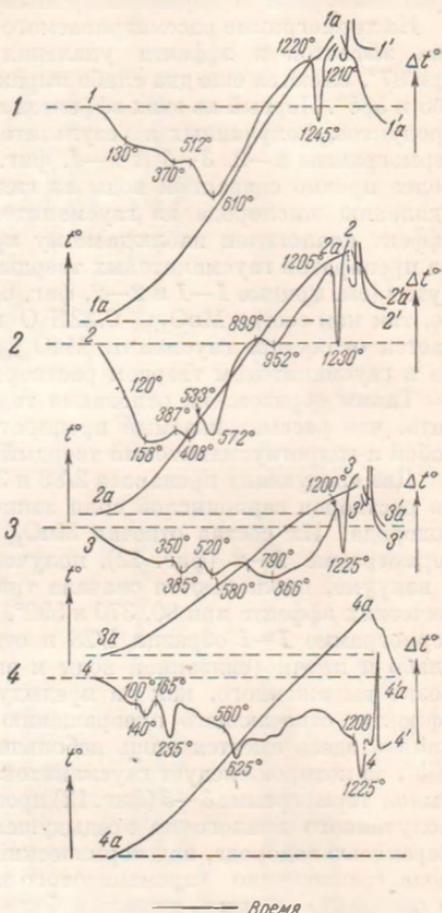
На фиг. 13 представлены еще две вакуумные термограммы гидрогаусманитов, полученных осаждением аммиаком из растворов сульфата закиси марганца, содержавших перекись водорода (препараты 4/84 и 5/25б). Для получения более окисленных продуктов при синтезе препарата 4/84 было применено попеременное добавление большого избытка перекиси водорода и аммиака, а при синтезе препарата 5/25б — более длительное нагревание с перекисью водорода. Состав препарата 4/84 отвечал $MnO_{1,45} \cdot 0,38H_2O$, а препарата 5/25б — $MnO_{1,45} \cdot 0,18H_2O$. Рентгенограмма последнего образца отвечала гаусманиту.

Обе эти термограммы (1—1 препарата 4/84 и 2—2 препарата 5/256, фиг. 13) аналогичны предыдущим термограммам гидрогаусманитов, представленным на фиг. 12. Однако эндотермический эффект удаления избыточного кислорода (разложения гаусманитового твердого раствора) при 512—



Фиг. 12. Термограммы синтетических α -гидрогаусманитов в вакууме.

1 — препарат 1/28, α -гидрогаусманитовый твердый раствор; 2 — препарат 2/83, α -гидрогаусманитовый твердый раствор + β - Mn_2O_4 ; 3 — препарат 3/25a, то же



Фиг. 13. Термограммы препарата α - β -гидрогаусманитов, синтезированных окислением солей закиси марганца

1 — препарат 4/84, β -гидрогаусманитовый твердый раствор; 2 — препарат 5/256, α -гидрогаусманитовый твердый раствор + β - Mn_2O_4 ; 3 — препарат 6/86, то же; 4 — препарат 7/85, β -гидрогаусманитовый твердый раствор + пирохрон

610° и 533—572°, соответственно, здесь выражен более резко, чем на термограмме препарата 3/25a (кривая 3—3, фиг. 12), так как два последних препарата еще более богаты избыточным кислородом, чем препарат 3/25a. Интересно отметить, что препарат 4/84 совершенно не имеет эффекта превращения α -модификации Mn_2O_4 в β -модификацию, наблюдаемого обычно около 850°, но имеет гаусманитовый эффект при 1220—1245°. Из этого следует, что в условиях синтеза препарата 4/84 совершенно не образовалась α -модификация, чего, однако, нельзя сказать о препарате 5/256, так как на

его термограмме наблюдается волна при $899-952^{\circ}$, свидетельствующая о наличии в препарате некоторого количества α -модификации Mn_3O_4 , превращающейся при этой температуре в β -модификацию. Последний эффект, как и на всех термограммах гидрогаусманитов, — обратимый гаусманитовый. В табл. 5 (графа 2) приведены результаты рентгеновского анализа препарата 5/256. Решетка его отвечает гаусманиту с нерезко выраженными линиями.

Содержание кислорода, приходящееся на 1 атом марганца в указанных выше препаратах в зависимости от условий осаждения их аммиаком, является переменным и доходит до значения $x = 1,45$. Содержание воды в них колебалось в пределах 0,18—0,38 моля на 1 моль MnO_x . Препараты эти являются гидрогаусманитовыми твердыми растворами, содержащими воду и избыток кислорода по сравнению с составом гаусманита. Часть воды в этих препаратах связана прочно и удаляется при нагревании в пределах $325-435^{\circ}$, а кислород — в пределах $500-600^{\circ}$. Содержание этого избыточного кислорода может быть и более значительным, и, как увидим ниже, в одном из синтезированных нами препаратов общее содержание кислорода доходило до значения $x = 1,66$.

Помимо окисления перекисью водорода препараты гидрогаусманитов могут быть получены также и окислением растворов, содержащих гидрат закиси марганца, кислородом воздуха. В качестве примера нами приводятся два препарата 6/86 и 7/85, синтезированные окислением кислородом воздуха растворов, содержащих гидрат закиси марганца, в свою очередь полученный осаждением из солей закиси марганца: в первом случае — аммиаком и присутствии хлористого аммония, во втором — избытком едкого натра. Состав препарата 6/86 отвечал $MnO_{1,36} \cdot 0,18H_2O$, а состав препарата 7/85 — $MnO_{1,36} \cdot 0,20H_2O$. Термограмма 3—3 (фиг. 13) первого из них вполне аналогична термограммам, полученным для предыдущих препаратов, окисленных перекисью водорода. Небольшой термический эффект при $790-866^{\circ}$ указывает на наличие некоторого количества α -модификации Mn_3O_4 в ее смеси с β -модификацией. Последний эффект, как у всех гидрогаусманитов, обратимый — гаусманитовый.

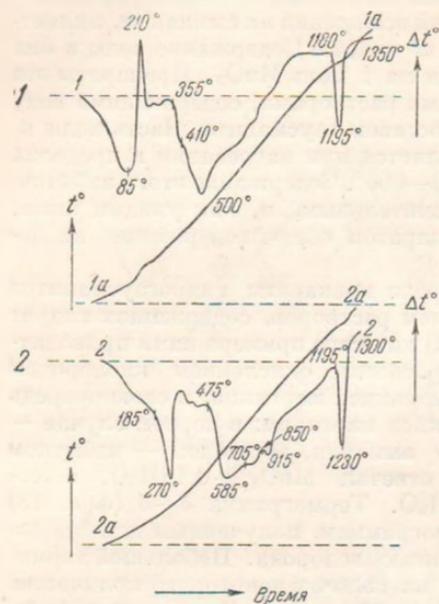
Физико-химическая природа второго рассматриваемого препарата, как показывает его термограмма 4—4 (фиг. 13), более сложна, хотя состав его почти одинаков с составом препарата 6/86 (содержит всего лишь на 0,02 моля больше воды, а количество кислорода одно и то же — 1,36 моля на 1 моль марганца). На термограмме этого препарата, помимо эндотермических эффектов разложения гаусманитового твердого раствора при $560-625^{\circ}$ и гаусманитового при $1200-1225^{\circ}$, имеются еще ясно выраженные эндотермические эффекты при $100-140^{\circ}$ и $165-235^{\circ}$. Они по значениям температур отвечают эффектам разложения синтетического прохроита (см. кривую 1—1 фиг. 9). Таким образом, рассматриваемый препарат отвечает смеси прохроита и гидрогаусманитового твердого раствора в β - Mn_3O_4 .

Для установления предельного состава препаратов гидрогаусманитов нами был применен более сильный окислитель, чем перекись водорода — кислород воздуха, а именно бром. Полученный таким образом препарат 5/10 (см. табл. 6) имел состав $MnO_{1,67} \cdot 0,10H_2O$, более богатый кислородом, чем даже Mn_2O_7 , и несмотря на это, его вакуумная термограмма показала, что препарат по своей физико-химической природе отвечает гидрогаусманитовому твердому раствору с избыточным содержанием кислорода. Препарат синтезирован при комнатной температуре; он был аморфен (на рентгенограмме линий не обнаружено). На его термограмме 1—1 (фиг. 14) за эндотермическим эффектом удаления адсорбционной воды при 85° следует резкий экзотермический эффект с максимумом при 210° , отвечающий, как обычно, ближе пока не изученному, превращению, возможно, кристаллиза-

ции аморфного вещества. За экзотермическим эффектом на кривой следует эндотермический эффект при 355—410—500° с переломом при 410°. В начале эффекта при 355—410°, до перелома, происходит удаление прочно связанной воды из гидрогаусманита, а в дальнейшем, при 410—500°, разложение гидрогаусманитового твердого раствора с удалением из вещества избыточного кислорода и образованием сразу β -модификации Mn_3O_4 . Последнее видно из того, что на термограмме отсутствует эффект перехода α -модификации в β -модификацию Mn_3O_4 около 800—850°, и за указанным выше эффектом при 410—500° непосредственно следует гаусманитовый эффект при 1180—1195°.

Рассматриваемый препарат, как мы уже указали, имел состав, более богатый кислородом ($MnO_{1,67}$), чем трехокись марганца, однако ни α -, ни β -модификаций трехокиси в его составе не было, так как на его термограмме нет характерных для них эндотермических эффектов разложения при 660—740° и 875—940°. Ввиду аморфности данного препарата рентгенографический анализ не мог дать каких-либо указаний на его физико-химическую природу, между тем как термический анализ дал однозначный ответ на этот вопрос.

Гидрогаусманиты могут быть получены также и восстановлением высших кислородных соединений марганца водородом. В качестве примера приводится образец 9/54 (табл. 6) состава $MnO_{1,11} \cdot 0,14H_2O$, полученный восстановлением водородом при 320° и давлении 270 атм. раствора перманганата калия, подкисленного азотной кислотой. На его термограмме 2—2



Фиг. 14. Термограммы синтетических β -гидрогаусманитов.

1 — препарат 8/10, β -гидрогаусманитовый твердый раствор, получен окислением раствора соли закиси бромом; 2 — препарат 9/54, β -гидрогаусманитовый твердый раствор + β - Mn_2O_3 ; получен восстановлением раствора перманганата калия

(фиг. 14) за эндотермическим эффектом удаления воды при 185—270° следует растянутый в широком интервале температур эндотермический эффект при 475—585—705°, отвечающий удалению кислорода из гидрогаусманитового твердого раствора с образованием β -модификации Mn_3O_4 ; за ним имеется ясно выраженный эндотермический эффект при 850—915°, отвечающий диссоциации β - Mn_2O_3 . Последний эффект при 1195—1230° гаусманитовый. Таким образом, как указывает термический анализ, препарат состоит из смеси двух фаз: β -гидрогаусманитового твердого раствора и β -курнакита. Это подтверждается рентгенографическим исследованием препарата, показавшим наличие смеси гаусманита и β -курнакита.

2. Термический анализ препаратов на воздухе

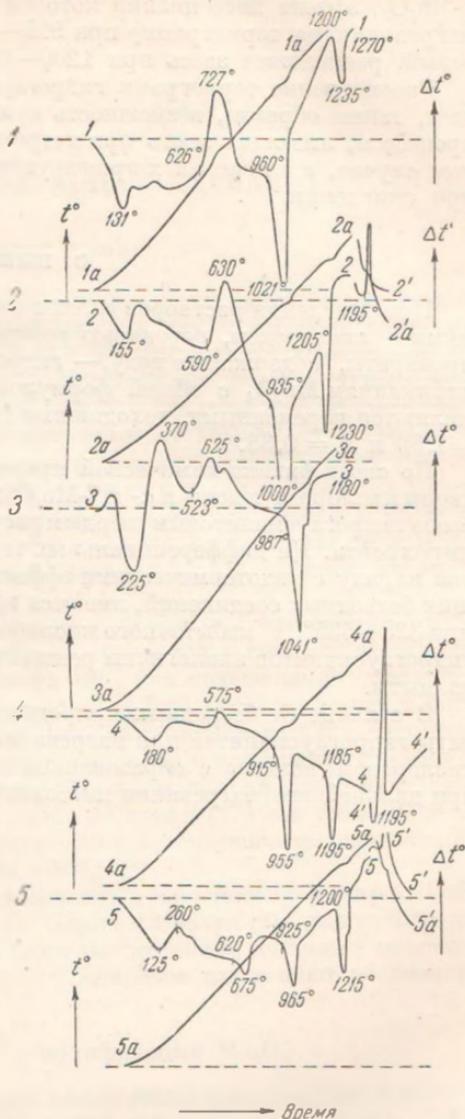
Отличие в физико-химическом поведении и свойствах синтетических препаратов гидрогаусманитов от природных образцов гаусманитов заключается в том, что первые при нагревании на воздухе легко окисляются

кислородом воздуха, между тем как природные образцы в этих условиях не претерпевают изменений. Приведенные на фиг. 15 термограммы отвечают кривым нагревания на воздухе пяти рассмотренных выше препаратов: 1/28, 2/83, 4/84, 8/10 и 9/54. На термограммах первого (кривая 1—1) и второго (кривая 2—2) имеются резко выраженные экзотермические эффекты окисления, начиная от 626 и 590°, соответственно. Это окисление в обоих случаях идет с образованием β - Mn_2O_3 , так как следующие затем на термограммах эффекты при 960 и 935°, судя по температурам, отвечают диссоциации β -курнакита с образованием гаусманита. Последний эффект на обеих кривых гаусманитовый.

Термограмма 3—3 препарата 8/10, осажжденного бромом, отличается от предыдущих тем, что между эндотермическим эффектом удаления воды с максимумом при 225° и экзотермическим эффектом окисления с максимумом при 625° имеется еще один экзотермический эффект с максимумом при 370°, который отвечает, по видимому, наложению друг на друга эффектов кристаллизации и окисления, идущего в данном случае в две стадии с максимумами при 370 и 625°.

Термограмма 4—4 (фиг. 15) относится к препарату 9/54, состоящему, как показали описанная вакуумная термограмма 2—2 (фиг. 14) и рентгеноанализ, из смеси гидрогаусманитового твердого раствора и β -курнакита. Экзотермический эффект окисления с максимумом при 575°, как и следовало ожидать, невелик. Образовавшаяся при этом, в дополнение к уже имевшейся в препарате, β - Mn_2O_3 при дальнейшем нагревании диссоциирует, давая на кривой резкий эндотермический эффект при 915—955°. Последний эффект при 1185—1195°, как и у предыдущих образцов, гаусманитовый.

Окисление гидрогаусманитов не всегда идет вышеописанным путем с экзотермическим эффектом образования β -курнакита в области около 600°. Записанная на воздухе термограмма 5—5 (фиг. 15) показывает, что окисление образца 4/84 имеет место при значительно более низкой температуре: максимум экзотермического эффекта окисления расположен здесь при 260°. Кроме того, окисление при такой низкой температуре привело



Фиг. 15. Термограммы сплитетических гидрогаусманитов при нагревании на воздухе. 1 — препарат 1/28; 2 — препарат 2/83; 3 — препарат 8/10; 4 — препарат 9/54; 5 — препарат 4/84

к образованию не β -курнакита, как в вышеописанных случаях, а двуокиси марганца, на что указывает ясно выраженный пиролюзитовый эффект при $620-675^\circ$, который отвечает разложению пиролюзита с образованием β - Mn_2O_3 , эффект диссоциации которой мы и наблюдаем при дальнейшем нагревании на термограмме при $925-965^\circ$. Последний эффект, гаусманитовый, расположен здесь при $1200-1215^\circ$.

Рассмотрение термограмм гидрогаусманитов, записанных на воздухе, даст, таким образом, возможность судить о физико-химической природе процессов, имеющих место при нагревании в каждом отдельном конкретном случае, а также о тех промежуточных продуктах, которые образуются при окислении.

В. ВЫВОДЫ

При окислении растворов солей закиси марганца различными окислителями — кислородом, перекисью водорода и др. — могут быть получены препараты, содержащие воду, — гидрогаусманиты, отвечающие α - и β -модификациям Mn_2O_4 с общей формулой $MnO_x \cdot nH_2O$, где значения x и n являются переменными, доходящими (в зависимости от условий) до $x = 1,66$ и $n = 0,38$.

По своей физико-химической природе эти препараты — твердые растворы кислорода и воды в α - и β - Mn_2O_3 ; они вполне аналогичны описанным выше гидрогаусманитовым твердым растворам, получаемым при окислении пирохронита. На дифференциальных термограммах α - и β -гидрогаусманитов наряду с эндотермическими эффектами, типичными для соответствующих безводных соединений, имеются эффекты, связанные с удалением воды при $325-435^\circ$ и избыточного кислорода при $500-600^\circ$. Рентгенограммы гидрогаусманитов аналогичны рентгенограммам гаусманитов, но линии их размыты.

В отличие от безводных природных соединений синтетические препараты гидрогаусманитов при нагревании на воздухе энергично окисляются кислородом воздуха с образованием β -курнакита (β - Mn_2O_3). Последний при дальнейшем нагревании диссоциирует с образованием β - Mn_2O_4 .

VII. ТРЕХОКИСЬ МАРГАНЦА — КУРНАКИТ

А. ОБЩИЙ ОБЗОР

Нами установлено, что трехокись марганца, получаемая в итоге окисления некоторых низших и восстановления высших соединений марганца, по своей физико-химической природе не тождественна природному брауниту, как это принималось до сих пор некоторыми авторами, а также и нами в ранее опубликованной работе 1937 г. [34]. Природный браунит, имеющий в чистом виде ту же эмпирическую формулу Mn_2O_3 , что и трехокись марганца, является, как будет показано в главе о брауните, сложным соединением, содержащим разновалентные (двух- и четырехвалентные) ионы марганца. Для отличия трехокси марганца, существующей в двух модификациях (тетрагональной α и кубической β), от браунита нами были предложены для этих модификаций названия α - и β -курнакит по имени академика Н. С. Курнакова.

Обозначения α - и β - Mn_2O_3 применялись нами уже в опубликованных работах [83, 84, 85, 33, 34, 80]. Наше обозначение α -курнакит совпадает с названием α - Mn_2O_3 , примененным Дюбуа [86] для модификации трехокси, полученной обезвоживанием манганита ($MnO \cdot OH$) и с названиями α - Mn_2O_3 Голтермана [38] и $Mn_2O_3 I$ Ле Блана и Венера [35], примененными этими авторами для той же тетрагональной модификации трехокси, синтезированной окислением закиси марганца молекулярным кислородом. Однако Вервей и Бер [71] и Мур, Эллис и Селвуд [37] для указанной тетрагональной модификации, синтезированной термическим разложением манганита, применяют обозначение γ - Mn_2O_3 .

Наше обозначение β -курнакит совпадает с названиями β - Mn_2O_3 Дюбуа [86] и Голтермана [38] и $Mn_2O_3 II$ Ле Блана и Венера [35] для кубической модификации, получаемой термическим разложением двуокиси марганца. Мур, Эллис и Селвуд [37] для этих препаратов применяют обозначение α - Mn_2O_3 .

1. β -Курнакит — β -модификация Mn_2O_3

β -Курнакит может быть получен как окислением соединений низшей, так и восстановлением соединений высшей валентности марганца. Наиболее простой метод получения — термическое разложение различных оксидов марганца или их гидратов при определенных условиях. Данные о температурах образования β -курнакита весьма расходятся у различных авторов.

β -Курнакит устойчив при нагревании на воздухе до температуры 940° , выше которой он разлагается, превращаясь в Mn_2O_4 . Реакция диссоциации $3Mn_2O_3 \rightarrow 2Mn_2O_4 + O_2$, как мы уже указывали выше, представляет значительный интерес для аналитической химии, когда количественное определение марганца сводится к взвешиванию его в виде Mn_2O_4 . Обратимость

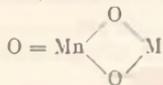
ее имеет место лишь при определенных условиях (см. ниже, стр. 183), и Mn_3O_4 , выдержанная достаточно долгое время при повышенной температуре, не взаимодействует больше с кислородом и не образует β -курнакита. Некоторые, легко диссоциирующие соли марганца, как, например, нитрат, карбонат, ацетат и оксалат, при нагревании на воздухе разлагаются и также образуют β - Mn_2O_3 .

β -Курнакит легко может быть получен также при восстановлении двуокиси марганца водородом уже при 180—200°.

При растворении β - Mn_2O_3 в некоторых растворителях происходит, в зависимости от условий, образование ионов либо трех-, либо двух-, либо двух- и четырехвалентного марганца. Так, при обработке на холоду трехокиси концентрированной серной кислотой получается зеленый раствор, выделяющий при охлаждении зеленые кристаллы сульфата трехвалентного марганца; растворение же при повышенной температуре ведет к образованию сульфата закиси с выделением кислорода. Аналогично действует концентрированная соляная кислота, давая на холоду раствор соли трехвалентного марганца, а при нагревании — раствор соли закиси с выделением хлора. Однако нагревание с разбавленными серной и азотной кислотами дает раствор соли закиси и осадок двуокиси. Искусственная β -трехокись марганца растворяется также в растворах хлористого аммония, давая при этом ионы трехвалентного марганца [69]. По А. М. Занько и В. Ф. Стефановскому [24], трехокись, полученная прокаливанием двуокиси выше 600°, нерастворима в растворе смеси хлористого аммония и аммиака. На основании изучения изменения окислительно-восстановительного потенциала, наблюдаемого при обработке искусственной трехокиси разбавленной серной кислотой, последние авторы пришли к выводу, что марганец здесь трехвалентен. По мнению А. К. Лаврухиной [27], трехокись марганца, полученная при прокаливании химически чистой MnO_2 при 700°, образует при растворении в смесях кристаллической метафосфорной и концентрированной серной кислот устойчивые красно-фиолетовые растворы трехвалентного марганца.

Однако по вопросу валентности марганца в β -трехокиси некоторые авторы [67] придерживаются другой точки зрения, рассматривая ее как марганцовистую соль марганцоватистой кислоты и принимая, таким образом, наличие в ней двух- и четырехвалентного марганца.

Уже в 1905 г. Бертран [87] пришел к выводу о возможности существования Mn_2O_3 в виде двух модификаций, а именно: одной, отвечающей марганцовистой соли метамарганцоватистой кислоты со структурной формулой



, т. е. содержащей разновалентные ионы марганца, как

в истинном брауните, и второй, которая может быть рассматриваема как

продукт обезвоживания манганшта. с формулой $O \begin{array}{c} Mn = O \\ \diagdown \\ Mn = O \end{array}$, заключающей

одни лишь трехвалентный марганец и отвечающей β -курнакиту (по нашей терминологии).

Рентгеновские исследования [89, 39, 88], показали, что решетка синтетической β - Mn_2O_3 , полученной термическим разложением MnO_2 , кубическая и принадлежит к типу С искусственных полупрозрачных окислов пространственной группы T^5 с параметром $a = 9,401 \text{ \AA}$, с элементарной ячейкой $Mn_{12}O_{48}$.

В табл. 8 (графа 2) приведены рентгеновские данные Мура, Эллиса и Селвуда [37] для β -курнакита (α - Mn_2O_3 по терминологии авторов), по-

лученного термическим разложением азотнокислой соли закиси марганца при 150—160° и дальнейшим прокаливанием образовавшейся MnO_2 до постоянства веса при 600°.

Структура β -курнакита аналогична таковой для кубического биксбиита $(Mn, Fe)_2O_3$, для которого значение параметра a , однако, несколько меньше. Природный биксбиит представляет собой твердый раствор окислов трехвалентных железа и марганца, а не является железистой солью марганцоватистой кислоты, как предполагали некоторые исследователи. Структурные формулы обоих соединений таким образом должны быть написаны в виде $Mn_2^3+O_3$ и $(Fe^{3+}, Mn^{3+})_2O_3$, а не $R^{2-}Mn^{4+}O_3$, где $R = Mn^{2+}$ и Fe^{2+} . Рентгенографически показана также [39, 90, 91] значительная взаимная растворимость синтетических окислов Mn_2O_3 и Fe_2O_3 с незначительным изменением параметра кубической решетки β - Mn_2O_3 .

По данным Ле Блана и Венера [35], решетка β - Mn_2O_3 идентична решетке природного браунита, что по нашим исследованиям не отвечает действительности (см. ниже, стр. 78).

Данные о трехвалентности марганца в β - Mn_2O_3 подтверждаются изучением магнитной восприимчивости искусственной трехокиси, полученной в итоге термического разложения MnO_2 . Магнитная восприимчивость такой трехокиси, по данным Батнагера и сотрудников [92], равна $89,32 \cdot 10^{-6}$ при 20°. Вычисленный на основании этих опытных данных магнитный момент близок к теоретическому его значению, полученному расчетным путем в предположении наличия в Mn_2O_3 понов трехвалентного марганца. Мур, Эллис и Селвуд [37] для магнитной восприимчивости β - Mn_2O_3 (α - Mn_2O_3 по их терминологии) приводят значение $89 \cdot 10^{-6}$ при 25°, что близко к вышеприведенным данным Батнагера и сотр., но сильно расходится с величиной $39,2 \cdot 10^{-6}$ при 21°, полученной Альбрехтом [82] для препарата, называемого им α - Mn_2O_3 , и синтезированного прокаливанием при 700° гидроокиси состава $MnO_{1,56} \cdot 0,75H_2O$.

Мнение о трехвалентности марганца в Mn_2O_3 оспаривается Клеммом [16]. Наличие максимума для значения молекулярного объема Mn_2O_3 в ряду полоторных окислов хрома, марганца и железа, по мнению автора, вызвано тем, что ионы марганца в решетке Mn_2O_3 обладают различными зарядами (являются двух- и четырехвалентными). Это подтверждается, как считает автор, и тем, что структура решетки Mn_2O_3 отличается от структур решеток Cr_2O_3 и Fe_2O_3 .

Аналогичный вывод о разновалентности ионов марганца в природном моногидрате трехокиси — манганите ($MnO \cdot OH$) был сделан Кришнаном и Банерджи [74] на основании изучения магнитной анизотропии его кристаллов.

2. α -Курнакит — α -модификация Mn_2O_3

Ле Блан и Венер [35] при окислении кислородом закиси марганца, полученной термическим разложением углекислого марганца, установили существование новой модификации трехокиси, имеющей тетрагональную решетку и обозначаемой авторами $Mn_2O_3 I$ в отличие от кубической модификации, обозначаемой $Mn_2O_3 II$. Модификация эта, полученная нами ранее [34] в итоге обезвоживания манганита, названа нами α -курнакитом. Решетка ее, по данным указанных выше авторов, может быть рассчитана как тетрагональная центрированная с параметрами $a = 8,85 \text{ \AA}$, $c = 9,95 \text{ \AA}$, $a/c = 0,89$ или как тетрагональная центрогранная с параметрами $a = 12,50 \text{ \AA}$, $c = 9,93 \text{ \AA}$, $a/c = 1,26$.

В табл. 8 (графа 3) приведены рентгеновские данные Мура, Эллиса и Селвуда [37] для α -курнакита (γ - Mn_2O_3 по терминологии авторов), полу-

ченного обезвоживанием в вакууме синтетического манганита ($MnO \cdot OH$) при 250° . Рентгенограмма α -курнакита, как показывает сопоставление (см. табл. 5, стр. 49), весьма близка к рентгенограмме гаусманита.

Ле Блан и Венер [35] нашли, что тетрагональная модификация трехоксида (α -курнакит) при продолжительном (в течение четырех недель) выдерживании при 420° полностью переходит в более стабильную обычную кубическую модификацию β - Mn_2O_3 (β -курнакит). По данным тех же авторов, α - Mn_2O_3 способна поглощать кислород сверх стехиометрического состава без нарушения однородности и без изменения параметра решетки до состава $MnO_{1,58}$. Образование α - Mn_2O_3 при обезвоживании манганита ($MnO \cdot OH$) в вакууме около 250° было установлено также и Дюбуа [86].

Вервей и Бер [71] исследовали электронную проводимость и рентгеновскую структуру трехоксида, приготовленной обезвоживанием манганита. Найденная для этого соединения весьма низкая электронная проводимость указывает, что наличие в решетке разновалентных ионов марганца исключено и что, таким образом, в ней имеются лишь ионы трехвалентного марганца. По аналогии с кубической γ -модификацией Fe_2O_3 Вервей и Бер называют ее γ -модификацией (γ - Mn_2O_3). Решетка ее тетрагональная, гранцентрированная с параметрами $a = 8,1 \text{ \AA}$, $c = 9,4 \text{ \AA}$, $c/a = 1,16$, что отличается от данных, приводимых Ле Бланом и Венером [35] для препарата, полученного окислением закиси марганца.

Аналогично Вервею и Беру [71], Мур, Эллис и Селвуд [37] называют модификацию трехоксида марганца, образующуюся в итоге обезвоживания манганита в вакууме, γ -модификацией и указывают, что рентгенограмма ее близка к таковой для гаусманита. Магнитная восприимчивость ее равна $66 \cdot 10^{-6}$ при 25° . В отличие от этой величины Альбрехт [82] для аналогично полученных препаратов дает сильно отличающиеся значения $47,2 \cdot 10^{-6}$ и $43,7 \cdot 10^{-6}$ при 17° . Как видно из приводимых им аналитических данных, его препараты, несмотря на обезвоживание в вакууме, являются сильно окисленными и значительно отличаются по составу от трехоксида (составы $MnO_{1,36}$ и $MnO_{1,76}$). Кроме того, судя по фазовому составу исходных образцов, примененных для их синтеза (манганит + MnO_2 в первом случае и манганит + гаусманит — во втором), исследованные образцы не были однородными.

Мур и сопр. [37] считают, что α - Mn_2O_3 (γ - Mn_2O_3 по их терминологии) может быть синтезирован не только термическим разложением манганита ($MnO \cdot OH$), но и термическим разложением (нагреванием в течение 48 час.) в вакууме γ -модификации двуоксида марганца при 500° . Рентгенограмма препарата, полученного этим методом, по их данным, оказалась идентичной рентгенограмме препарата, синтезированного термическим разложением манганита. Однако образцы Mn_2O_3 , синтезированные указанными двумя различными методами, при продолжительном (в течение 100 час.) нагревании в атмосфере кислорода вели себя по-разному. Увеличение содержания активного кислорода при таком нагревании в образце, синтезированном термическим разложением γ - MnO_2 , было значительно меньше, чем в образце, полученном термическим разложением манганита. Весьма легкая окисляемость препарата α - Mn_2O_3 , синтезированного термическим разложением манганита, как увидим ниже (см. стр. 99), находится в согласии с нашими исследованиями, а также с данными Дюбуа [86], что свидетельствует о том, что препарат этот действительно отвечал α - Mn_2O_3 (или γ - Mn_2O_3 по терминологии авторов). Плохая окисляемость препарата, синтезированного термическим разложением γ - MnO_2 и принимаемого авторами тоже за α - Mn_2O_3 , указывает, что препарат этот в действительности не отвечал обычной α - Mn_2O_3 . По данным тех же авторов, 48-часовое нагревание α - Mn_2O_3 (каким из двух приведенных выше методов последняя была получена, не указано)

в вакууме при 500° вызывало переход ее в β -курнакит (α - Mn_2O_3 по их терминологии). Последний переход протекал и самопроизвольно после годового стояния α - Mn_2O_3 при комнатной температуре. При продолжительном нагревании α - Mn_2O_3 при 500° в условиях не полного вакуума наблюдалась постепенная потеря кислорода с образованием Mn_3O_4 . Авторы считают, что решетка α - Mn_2O_3 является дефектной, и препараты ее по отношению к Mn_3O_4 занимают такое же положение, какое занимают частично окисленные препараты закиси марганца по отношению к чистой MnO .

Приведенные данные Мура и сотрудников [37] о возможности получения α - Mn_2O_3 (γ - Mn_2O_3 по терминологии авторов) термическим разложением γ - MnO_2 в вакууме при 500° находятся в противоречии, как нами будет показано ниже, с результатами нашего исследования. Проведенное нами подробное изучение поведения γ - MnO_2 при нагревании в различных условиях (на воздухе и в вакууме) показало, что образования α - Mn_2O_3 здесь ни при каких условиях не наблюдается.

Голтерманом [38] при химическом изучении препаратов, полученных окислением закиси марганца при комнатной температуре, было найдено, что состав их лежит в пределах $MnO_{1,30}$ — $MnO_{1,83}$ и что они не способны к дальнейшему окислению даже при высоком давлении кислорода. При предварительном осторожном окислении MnO недостаточным количеством кислорода до состава $MnO_{1,20}$ — $MnO_{1,30}$ дальнейшее окисление при 350° и давлении 55—205 атм. дает высокоокисленные продукты состава $MnO_{1,95-1,96}$. Автор высказывает предположение, экспериментально однако им не подтвержденное, что препараты эти являются твердыми растворами кислорода в α - Mn_2O_3 . Невозможность добиться при этом полного окисления до состава MnO_2 автор объясняет частичным переходом α - Mn_2O_3 в β - Mn_2O_3 и неспособностью последней к дальнейшему окислению. В подтверждение этого автор указывает, что искусственная β - Mn_2O_3 , приготовленная термическим разложением MnO_2 в интервале температур $550-900^{\circ}$, не окисляется до более высокого содержания кислорода даже при давлении кислорода в 300 атм. Процесс же диссоциации β - Mn_2O_3 с образованием Mn_3O_4 при 1000° и обычном давлении обратим.

Процессы поглощения и выделения кислорода окислами марганца состава $MnO_{1,40}$ и $MnO_{1,60-1,70}$, приготовленными нагреванием гидрата закиси марганца ниже 530° , при давлении кислорода в $2/3$ атм. изучали Морита с сотр. [93]. По их данным, процессы эти обратимы. В процессе такого обратимого окисления часть атомов кислорода окисла (до 9%) может быть замещена тяжелым кислородом с атомным весом 18.

Искусственная трехокись, полученная Павловичем [77] обезвоживанием природного манганита $MnO \cdot OH$ в атмосфере азота при $300-370^{\circ}$, дала на дифференциальной кривой нагревания эндотермический эффект диссоциации при 940° , типичный для β - Mn_2O_3 .

В. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Нами в совместной работе с Т. В. Роде и Г. М. Поповым [34] показано, что трехокись марганца может быть получена в виде двух модификаций: кубической β - Mn_2O_3 и тетрагональной α - Mn_2O_3 . Первая из них — β -курнакит получается при термическом разложении искусственной двуокиси марганца или природного пиролюзита при температуре выше 550° , вторая — α -курнакит — при термическом обезвоживании манганита в вакууме.

Здесь нами приводятся результаты дальнейшего изучения физико-химической природы обеих модификаций курнакита.

Условия синтеза и результаты исследования препаратов β - и α -модификаций курнакита (Mn_2O_3)

№ п/п	№ препарата	Условия получения	Атомы кислорода на 1 атом марганца	Фазовый состав по рентгеноанализу
1	1/142	Нагревание до 657° природного пиролюзита 1/147 (табл. 18)	1,603	β - Mn_2O_3 + пиролюзит + гаусманит
2	2/218	Нагревание до 770° природного пиролюзита 6/18 (см. табл. 18) оолитового строения; препарат желто-бурого цвета	1,48	β - Mn_2O_3 + гаусманит
3	3/7	Медленное нагревание до 780° природного оолитового мanganита 7/34 (см. табл. 12)	1,512	То же
4	5/210	Плотная контактно-измененная руда оолитового строения из основания толщи пород кавказского месторождения на контакте с базальтами	1,57	»
5	5/52	Нагревание в автоклаве в течение 25 час. 600 мл насыщенного раствора азотнокислого марганца под давлением водорода 210—235 атм. при 280—320°	1,55	β - Mn_2O_3
6	6/54	Нагревание в течение 20 час. 500 мл насыщенного раствора перманганата калия, подкисленного 50 мл азотной кислоты (1:1), при 280—320° под давлением водорода 250—270 атм.	1,40	Mn_3O_4 + β - Mn_2O_3
7	7/294	Нагревание образца синтетического мanganита 1/27 (см. табл. 12) в вакууме при 450°	1,52	—
8	8/275	Нагревание в вакууме при 375° препарата плотного мanganита 8/66 (см. табл. 12)	1,52	α - Mn_2O_3
9	9/256	Нагревание в вакууме до 414° тонкодисперсного мanganита 6/29 (см. табл. 12)	1,54	α - Mn_2O_3 + (Mn_3O_4)
10	10/274	Нагревание на воздухе до 674° тонкодисперсного мanganита 6/29 (см. табл. 12)	1,55	α - Mn_2O_3 + β - Mn_2O_3

1. β -Курнакит — β -модификация Mn_2O_3

Нами были синтезированы препараты β -курнакита β - Mn_2O_3 , причем наряду с обычно применяемым для синтеза этой модификации термическим разложением пиролюзита нами были применены и другие методы, как, на-

пример, разложение растворов азотнокислого марганца, а также перманганата калия в автоклаве в атмосфере водорода при высоком давлении и температуре. В табл. 7 приведены данные для некоторых исследованных нами образцов.

Термограммы соответствующих препаратов приведены на фиг. 16 и 17.

В табл. 8 (графа 1) приведены рентгеновские данные, полученные И. С. Морозовым и В. Г. Кузнецовым [94] для образца β -курнакита, синтезированного прокаливанием при 750° β -MnO₂.

Таблица 8

Рентгенограммы образцов β - и α -курнакита (Mn₂O₃)

№ п/п	1		2		3	
	β-Mn ₂ O ₃ , получен нагреванием при 750° синтетического β-MnO ₂ (из нитрата) [94]		β-Mn ₂ O ₃ , получен нагреванием при 600° синтетического β-MnO ₂ (из нитрата) [37]		α-Mn ₂ O ₃ , получен обезвоживанием в вакууме при 250° синтетического манганита [37]	
	D	I	D	I/I _{max}	D	I/I _{max}
1	3,837	4	3,82	0,2	4,93	0,4
2	—	—	—	—	3,18	0,6
3	2,726	9	2,71	1,0	2,74	0,7
4	2,535	2	—	—	2,48	1,0
5	2,350	4	2,34	0,2	2,39	0,4
6	2,001	5	2,00	0,1	2,03	0,2
7	1,927	1	—	—	—	—
8	1,846	6	1,84	0,2	1,83	0,3
9	1,721	2	—	—	1,79	0,2
10	1,661	8	1,66	0,4	—	—
11	1,611	1	—	—	—	—
12	1,560	1	—	—	1,55	0,6
13	1,527	3	—	—	1,59	0,3
14	1,486	2	—	—	—	—
15	1,451	4	1,45	0,1	—	—
16	1,418	6	1,42	0,2	—	—
17	1,385	4	1,39	0,01	—	—
18	1,358	3	—	—	—	—
19	1,322	1	—	—	—	—
20	1,301	2	—	—	—	—
21	1,282	4	—	—	—	—
22	1,264	1	—	—	—	—
23	1,191	2	—	—	—	—
24	1,175	4	—	—	—	—
25	1,157	5	—	—	—	—
26	1,139	4	—	—	—	—
27	1,122	4	—	—	—	—
28	1,1087	1	—	—	—	—
29	1,092	1	—	—	—	—
30	1,078	5	—	—	—	—
31	1,051	5	—	—	—	—
32	1,038	1	—	—	—	—
33	1,026	1	—	—	—	—
34	1,013	5	—	—	—	—

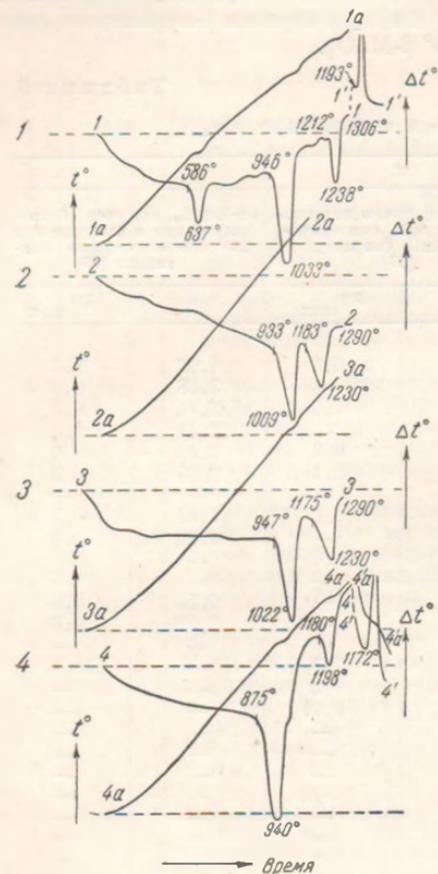
Как нами было показано раньше [34], при нагревании природного пиролюзита до 550° и выше последний диссоциирует с образованием β -модификации трехоксида (β -курнакита). Рентгеновские исследования продуктов диссоциации показали, что процесс разложения природных образцов пиролюзита, содержащих некоторое количество примесей, более сложен, так как при этом наряду с образованием β -курнакита идет образование заметного количества гаусманита (см. табл. 7).

Три первых препарата, приведенные в табл. 7, отвечают образцам β -курнакита, полученным нагреванием различных образцов природного пиролюзита.

Состав препарата 1/142, полученного нагреванием образца природного кристаллического пиролюзита 1/147 (табл. 18, стр. 158) до 657° , отвечал формуле $MnO_{1,603}$.

На его кривой нагревания 1—1 (фиг. 16), записанной на воздухе, первый эндотермический эффект при $586-637^\circ$ отвечает диссоциации пиролюзита, неразложившегося при предварительном быстром нагревании до 657° . Эндотермический эффект при $946-1033^\circ$ отвечает диссоциации β -курнакита с образованием β -гаусманита. Последний при дальнейшем нагревании дает обратимый, эндотермический эффект полиморфного превращения при $1212-1238^\circ$. Термографические данные подтверждаются рентгеноанализом образцов, нагретых до соответствующих температур. Рентгенограмма начального препарата показала наличие трех фаз: β -курнакита, некоторого количества неразложившегося пиролюзита и примеси небольших количеств гаусманита.

Нагревание природного пиролюзита до более высокой температуры ведет к его полному разложению с образованием β -курнакита и некоторого количества β -гаусманита. Об этом свидетельствует изучение термограммы, а также рентгенограммы препарата β -курнакита 2/218, полученного нагреванием природного образца пиролюзита 6/18 (табл. 18, стр. 158) до 770° . На термограмме 2—2 (фиг. 16) имеются лишь эндотермические эффекты: β -курнакитовый при $933-1009^\circ$ и β -гаусманитовый при $1183-1230^\circ$, отвечающие диссоциации β -курнакита и полиморфному превращению образовавшегося при диссоциации гаусманита. Рентгенограмма исходного образца 2/218 показала наличие наряду с β - Mn_2O_3 небольших количеств гаусманита.



Фиг. 16. Термограммы β -курнакитов, синтезированных термическим разложением природных минералов.

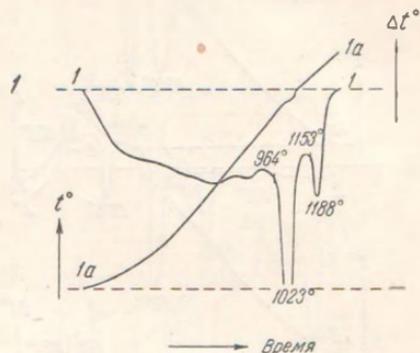
1 — препарат 1/142, β -курнакит + пиролюзит + β -гаусманит; 2 — препарат 2/218, β -курнакит + β -гаусманит; 3 — препарат 3/7, β -курнакит + β -гаусманит; 4 — препарат 2/218, β -курнакит + β -гаусманит, нагревание в вакууме

Аналогичную термограмму 3—3 (фиг. 16) и рентгенограмму дал также препарат 3/7, полученный медленным нагреванием на воздухе природного оолитового манганита 7/34 (табл. 12, стр. 95), который вследствие окисления, пройдя через стадию пиролюзита, тоже дал β -курнакит. Все три приведенные выше термограммы были получены нагреванием исходных препаратов на воздухе.

Для выяснения влияния воздуха на положение эффектов нами была получена термограмма 4—4 (фиг. 16) приведенного выше препарата 2/218, записанная в вакууме. Сопоставление ее с термограммой 2—2 (фиг. 16) того же препарата, записанной на воздухе, указывает на смещение эффекта диссоциации β -курнакита с 933—1009° до 875—940°, т. е. примерно на 60°. Положение гаусманитового эффекта осталось практически неизменным.

β -Курнакит в природных условиях встречается, по-видимому, редко. Браунит, отождествлявшийся до сих пор с β -курнакитом, представляет собой, как мы уже упоминали и как нами будет показано ниже, не трехокись марганца, а сложный окисел или солеобразное соединение.

Образование β -курнакита может происходить в природных условиях, когда имевшийся ранее пиролюзит подвергался воздействию высокой температуры. В качестве примера нами приводится термограмма 1—1 (фиг. 17) для образца плотной контактно-измененной руды 5/210 состава $MnO_{1.57}$ оолитового строения, взятого из основания толщи осадочных пород одного из кавказских месторождений на некотором расстоянии от поверхности базальтов, прорвавших здесь осадочные породы.



Фиг. 17. Термограмма природного β -курнакита.

1 — препарат 5/210, β -курнакит + β -гаусманит

В результате воздействия высокой температуры базальтов имевшийся здесь пиролюзит разложился с образованием смеси β -курнакита и гаусманита.

На термограмме 1—1 (фиг. 17) имеющийся резко выраженный β -курнакитовый эндотермический эффект при 964—1023° подтверждает наличие β -курнакита в исходном образце. Эффект при 1153—1188° гаусманитовый. В согласии с данными термического анализа, на рентгенограмме этого образца имелись линии смеси β -курнакита и гаусманита. Физико-химический анализ образцов разреза рудоносной толщи, расположенных над образцом 5/210, приведен ниже (см. стр. 174 и табл. 23).

Два следующих препарата 5/52 и 6/54 (табл. 7) получены синтетически при высокой температуре и давлении.

Препарат 5/52 состава $MnO_{1.55}$ был синтезирован в автоклаве нагреваемым насыщенного раствора азотнокислого марганца при 280—320° под давлением водорода 210—235 атм. Препарат состоял из черных кристаллических блестящих скоплений, которые при рассмотрении под микроскопом представляли собой хорошо образованные кристаллические агрегаты в виде неправильных кубов и параллелепипедов. Тонкие агрегаты просвечивали зеленым цветом. На термограмме этого препарата 1—1 (фиг. 18), проведенной на воздухе, имеются β -курнакитовый и гаусманитовый эндотермические эффекты при 945—1060° и 1185—1220°, соответственно. Рентгенограмма препарата отвечала чистому β -курнакиту.

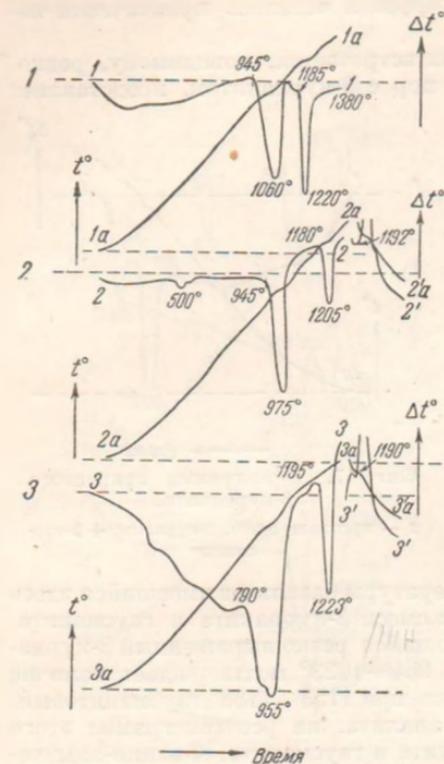
Препарат 6/54 состава $MnO_{1.40}$ был синтезирован в автоклаве нагреваемым насыщенного раствора перманганата калия, подкисленного азотной кислотой, в атмосфере водорода при 280—320° и давлении 250—270 атм. При синтезе давление сначала падало, так что пришлось два раза (после охлаждения) добавлять водород до начального давления 80 атм. Полученный образец состоял из темнубурых кристаллических агрегатов, которые при рассмотрении под микроскопом просвечивали зеленовато-бурым цветом.

Термограмма 2—2 препарата 6/54 (фиг. 18), проведенная на воздухе, аналогична предыдущему препарату. β -Курнакитовый эндотермический эффект расположен здесь при $945-975^\circ$, а гаусманитовый — при $1180-1205^\circ$. От термограммы предыдущего препарата 5/52 она отличается наличием очень небольшого эндотермического эффекта при 500° . Эффект этот

отвечает выделению избыточного кислорода из твердого раствора его в $\beta\text{-Mn}_2\text{O}_3$, названного нами β -курнакитовым твердым раствором. На рентгенограмме последнего препарата наряду с линиями β -курнакита имелись также линии гаусманита.

Термограмма 3—3 (фиг. 18) отвечает нагреванию препарата 5/52 в вакууме. На ней также имеются два эндотермических эффекта: первый, β -курнакитовый, при $790-955^\circ$ и второй, гаусманитовый, при $1195-1223^\circ$. Сопоставление этой термограммы, полученной в вакууме, термограммой для того же образца, полученной на воздухе (кривая 1—1, фиг. 18), показывает снижение β -курнакитового эффекта при нагревании образца в вакууме более чем на 100° . Аналогичное снижение температуры диссоциации $\beta\text{-Mn}_2\text{O}_3$ мы уже наблюдали выше при нагревании в вакууме препарата β -курнакита 2/218, полученного термическим разложением природного пиролюзита (кривая 4—4, фиг. 16).

Нами была исследована при 25° магнитная восприимчивость двух образцов β -курнакита: препарата состава $\text{MnO}_{1.52}$, полученного в итоге 24-часового нагревания синтетической β -модификации MnO_2 (препарат 1/42,



Фиг. 18. Термограммы β -курнакитов, синтезированных нагреванием растворов солей марганца при высоких температурах и давлении.

1 — препарат 5/52, β -курнакит, нагревание на воздухе; 2 — препарат 6/54, β -курнакит + β -гаусманит; 3 — препарат 5/52, β -курнакит, нагревание в вакууме

табл. 20, стр. 161) при 540° и препарата состава $\text{MnO}_{1.55}$, полученного нагреванием раствора азотнокислого марганца в автоклаве в атмосфере водорода при высоком давлении и температуре (препарат 5/32, табл. 7, стр. 66). Магнитная восприимчивость первого из них оказалась равной $87,7 \cdot 10^{-6}$, а второго $85,1 \cdot 10^{-6}$. Полученные значения близки к величине $89 \cdot 10^{-6}$, приводимой Муром и сотрудниками [37].

2. α -Курнакит — α -модификация Mn_2O_3

В результате термографического и рентгеновского изучения продуктов диссоциации манганита $\text{MnO} \cdot \text{OH}$ нами совместно с Т. В. Роде и Г. М. Поповым [34, стр. 64 и 69] было установлено образование в известных условиях второй модификации трехоксида марганца, а именно тетрагональной

α -модификации Mn_2O_3 , для которой в указанной работе, как нами теперь выяснено, мы приняли неправильное название α -браунита. Так как это соединение является тетрагональной модификацией окиси трехвалентного марганца, а не сложным соединением, каким является браунит (см. ниже, стр. 85), то его можно назвать α -курнакитом, что мы и делаем в настоящей работе.

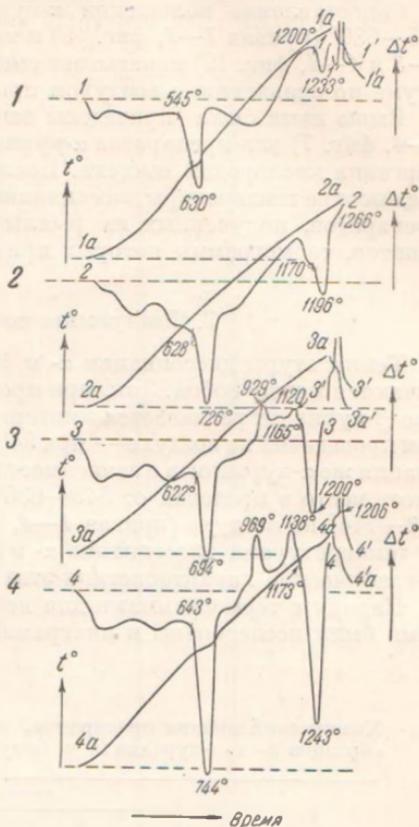
Нагреванием искусственных и природных образцов манганита ($MnO \cdot OH$) в вакууме и на воздухе нами были приготовлены препараты α - Mn_2O_3 . Полученные препараты α -курнакита были подвергнуты рентгеновскому и термографическому анализам с нагреванием на воздухе и в вакууме.

Препарат 7/294 (табл. 7) состава $MnO_{1.52}$, полученный нагреванием в вакууме синтетического манганита 1/27 (метод синтеза см. табл. 12, стр. 95) при 450° , дал вакуумную термограмму 1—1 (фиг. 19), на которой первый эндотермический эффект при 545 — 630° отмечал диссоциацию α -курнакита с образованием, как показало рентгеновское исследование, непосредственно β -гаусманита. Этот эффект, т. е. эффект диссоциации α -курнакита, мы называем в дальнейшем α -курнакитовым. Как видно из термограммы, температуры этого эффекта расположены значительно (примерно на 300°) ниже, чем температуры β -курнакитового эффекта, отвечающего диссоциации кубической β -модификации курнакита.

Препарат 8/275 (табл. 7, стр. 66), полученный нагреванием в вакууме плотного природного манганита 8/66 (табл. 12, стр. 97) при 375° , дал рентгенограмму α -курнакита. На его термограмме 2—2 (фиг. 19), полученной при нагревании на воздухе, имеются эндотермические эффекты: α -курнакитовый при 628 — 726° и β -гаусманитовый при 1170 — 1196° .

Термограммы с аналогичными эндотермическими эффектами, отвечающими диссоциации α - Mn_2O_3 и полиморфному превращению β -гаусманита, дали также при нагревании на воздухе препараты 9/256 (табл. 7) состава $MnO_{1.51}$ (кривая 3—3, фиг. 19) и 10/274 (табл. 7) состава $MnO_{1.55}$ (кривая 4—4, фиг. 19).

Препараты эти были получены нагреванием тонкодисперсного манганита 6/29 (табл. 12, стр. 96): первый до 414° в вакууме, а второй до 694° на воздухе. На последних двух термограммах наблюдается, кроме того, наличие двух дополнительных эндотермических эффектов с максимумами при 929 и 1120° и 969 и 1138° , соответственно. Последний из них отвечает,



Фиг. 19. Термограммы α -курнакитов, синтезированных термическим разложением манганита $MnO \cdot OH$.

- 1 — препарат 7/294, α -курнакит, нагревание в вакууме; 2 — препарат 8/275, α -курнакит; 3 — препарат 9/256, α -курнакит + гаусманит; 4 — препарат 10/274, α -курнакит + β -курнакит

повидному, взаимодействию гаусманита, полученного в итоге нагревания с пмеющимся в образцах кремнеземом (см. ниже, стр. 108), природа же первого не ясна.

Сопоставление положения α -курнакитового эффекта в вакууме при 545—630° (кривая 1—1, фиг. 19) и на воздухе при 630—700° (кривые 2—2, 3—3 и 4—4, фиг. 19) показывает смещение температуры диссоциации в вакууме по сравнению с воздухом примерно на 80°.

Выше нами были приведены вакуумные термограммы (кривые 3—3 и 4—4, фиг. 7) для препаратов α -курнакита, полученных окислением закиси марганца кислородом воздуха. Последние препараты дали несколько более высокие температуры диссоциации α -курнакита (при 680—775°), чем для препаратов, полученных из рыхлых, тонкодисперсных природных манганитов, термограммы которых приведены на фиг. 19.

3. Диаграммы состав — температура

Температуры диссоциации α - и β -модификаций курнакита сильно различаются между собой. Так, при проведении процесса диссоциации в вакууме β -курнакит разлагается в интервале 875—940° (кривая 4—4, фиг. 16), а при проведении на воздухе — при 945—1060° (кривая 1—1, фиг. 18). Диссоциация же α -курнакита в зависимости от дисперсности и природы образцов имеет место в пределах от 545—630° в вакууме (кривая 1—1, фиг. 19) до 643—744° на воздухе (кривая 4—4, фиг. 19). Наблюдаемое различие между температурами диссоциации α - и β -курнакита может служить для термографической характеристики этих соединений и их распознавания.

Наряду с термограммами для некоторых образцов обеих модификаций нами были исследованы и диаграммы состав — температура, полученные

Таблица 9

Химический анализ препаратов, полученных термической обработкой образцов β - и α -курнакита и браунита при различных температурах

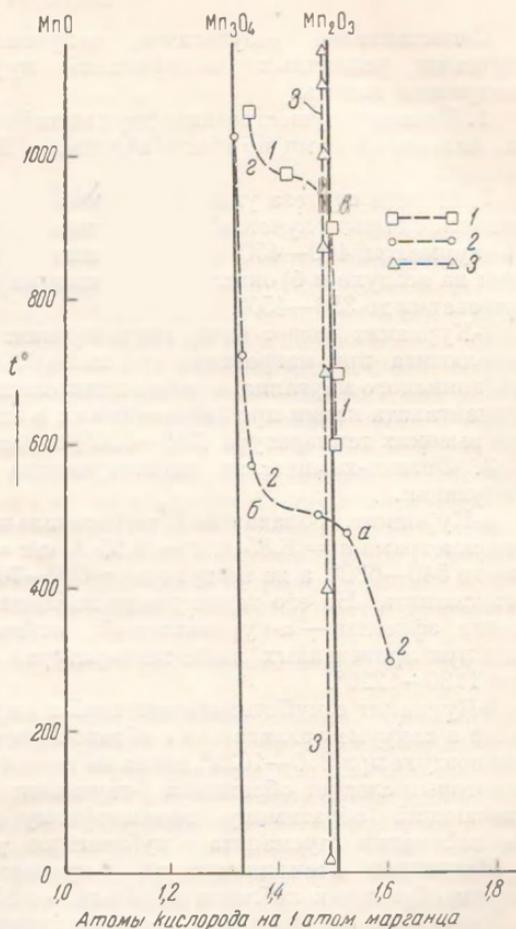
№ п/д	Температура обработки, °С	Атомы кислорода на 1 атом марганца		
		1	2	3
		β -курнакит (β -Mn ₂ O ₃), получен прокаливанием пролювита 1/147 (см. табл. 18) при 600°	α -курнакит (α -Mn ₂ O ₃), получен нагреванием природного плотного манганита 8/66 (см. табл. 12) в токе азота при 300°	Браунит 2/132 (см. табл. 10)
1	Комн.	1,50	—	1,49
2	300	—	1,60	—
3	400	—	—	1,49
4	475	—	1,52	—
5	500	—	1,48	—
6	575	—	1,36	—
7	600	1,50	—	—
8	700	1,51	—	1,49
9	725	—	1,34	—
10	875	—	—	1,49
11	900	1,50	—	—
12	950	1,48	—	—
13	975	1,42	—	—
14	1000	—	—	1,49
15	1030	—	1,34	—
16	1080	1,36	—	1,49
17	1150	—	—	1,48

в итоге выдерживания образцов при определенных температурах в токе азота до равновесного состояния. В табл. 9 приведены данные, полученные для образца β -курнакита, синтезированного термическим разложением при 600° природного пиролюзита 1/147 (см. табл. 18, стр. 158), и для образца α -курнакита, синтезированного термическим разложением природного плотного манганита 8/66 (анализ см. табл. 12, стр. 97) при нагревании его в токе азота при 300° . Эти данные представлены графически на фиг. 20 кривыми 1—1 и 2—2, соответственно. Как видно из рассмотрения приведенных данных, диссоциация α -курнакита имеет место при 500 — 575° , между тем как разложение β -курнакита идет при 950 — 975° .

Это расхождение в температурах диссоциации для обеих модификаций курнакита, найденное при нагревании образцов в токе азота до равновесного состояния, полностью согласуется с приведенными выше данными термического исследования.

При нагревании на воздухе α - Mn_2O_3 легко окисляется кислородом воздуха с образованием двуокиси марганца, давая на термограммах экзотермический эффект около 400° (см. ниже кривые нагревания манганита на фиг. 24 и стр. 99). Полученные нами результаты находятся, таким образом, в противоречии с данными Мура, Эллиса и Селвуда [37], согласно которым α - Mn_2O_3 (γ - Mn_2O_3 по их терминологии) трудно окисляется кислородом воздуха. Нагревание α - Mn_2O_3 при 500° в отсутствии кислорода воздуха (в азоте или в вакууме) ведет к диссоциации ее с образованием гаусманита. Последний при этих условиях даже при весьма продолжительном выдерживании не выделяет кислорода и не образует MnO , как это утверждают указанные авторы [37].

Ниже будет показано, что обе модификации курнакита встречаются в природных условиях: α -курнакит образуется при окислении карбонатных руд; β -курнакит — как продукт разложения пиролюзита



Фиг. 20. Диаграммы состав — температура для образцов α - и β -модификаций курнакита и природного браунита.

1 — препарат 1/142, β -курнакит; 2 — препарат 8/275, α -курнакит; 3 — препарат 2/132, природный α -браунит

в контактно-измененных рудах. Вопрос о физико-химической природе этих соединений легко может быть решен в каждом случае исследованием их методами термического анализа.

В. ВЫВОДЫ

Сопоставление результатов, полученных при физико-химическом изучении различных модификаций курнакита, позволяет сделать следующие выводы.

1. Показано существование двух модификаций (α и β) трехоксида марганца, названных нами по имени академика Н. С. Курнакова α - и β -курнакитами.

2. Методы синтеза указанных выше соединений следующие. α -Курнакит может быть получен: а) термическим разложением манганита $MnO \cdot OH$ в вакууме при $400-450^\circ$ и при нагревании его же при определенных условиях на воздухе и б) окислением закиси марганца кислородом воздуха при нагревании до $350-450^\circ$.

β -Курнакит может быть синтезирован: а) термическим разложением пиролюзита при нагревании его выше 600° и б) разложением раствора азотнокислого марганца, а также подкисленного азотной кислотой раствора перманганата калия при нагревании их в атмосфере водорода в автоклаве при высоких температуре ($280-320^\circ$) и давлении (~ 250 атм.).

3. Физико-химическая характеристика рассматриваемых соединений следующая.

α -Курнакит, обладающий тетрагональной центрированной решеткой с параметрами $a = 8,85 \text{ \AA}$, $c = 9,95 \text{ \AA}$, $a/c = 0,89$, при нагревании в вакууме до $540-630^\circ$, а на воздухе до $\sim 660-740^\circ$ разлагается с образованием β -гаусманита. На его термограмме наблюдаются характерные эндотермические эффекты — α -курнакитовый, отвечающий разложению α -курнакита при приведенных выше температурах и обратимый β -гаусманитовый при $1180-1220^\circ$.

β -Курнакит с кубической решеткой и параметром $a = 9,41 \text{ \AA}$ при нагревании в вакууме разлагается с образованием β -гаусманита при $875-940^\circ$, а на воздухе при $940-1025^\circ$, давая на термограмме β -курнакитовый эффект, за которым следует обратимый β -гаусманитовый эффект при $1180-1200^\circ$, отвечающий обратимому полиморфному превращению тетрагональной β -модификации гаусманита в кубическую γ -модификацию.

Магнитная восприимчивость β -курнакита в зависимости от метода синтеза образцов колеблется в пределах от $85,1 \cdot 10^{-6}$ до $87,7 \cdot 10^{-6}$.

Указанные соединения дают также типичные диаграммы состав — температура, на которых в соответствии с термограммами наблюдаются: для α -курнакита разрыв в области температур $500-575^\circ$ (в азоте), а для β -курнакита — в области $950-975^\circ$.

VIII. БРАУНИТ

А. ОБЩИЙ ОБЗОР

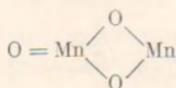
Состав природного браунита приближается к составу трехокиси марганца и ему часто приписывают формулу Mn_2O_3 , хотя обычно он содержит заметные количества (до 8—15%) кремнезема. Браунит довольно редкий минерал, встречающийся в жилах, в контактовых месторождениях и иногда в метаморфических породах вместе с другими марганцовыми минералами. Он образует бипирамидальные кристаллы октаэдрического облика тетрагональной системы. Чаще встречается в сплошных плотных и зернистых агрегатах от буровато-черного до железо-черного цвета с чернобурой чертой, неровным изломом, твердостью около 6—6,5 и удельным весом 4,72—4,82. При исследовании под микроскопом при скрещенных николях слабо анизотропен и не обнаруживает полисинтетического двойникового строения, чем, между прочим, отличается от гаусманита. В отличие от пиролюзита и псиломелана браунит имеет несколько более темную окраску и не травится раствором хлористого олова. В зоне окисления он более устойчив, чем гаусманит, но может здесь замещаться более устойчивым пиролюзитом.

Кристаллографические исследования [95] показывают, что браунит тетрагонален.

О строении браунита были высказаны различные мнения. Одни авторы считают его трехокисью марганца, другие — солеобразным соединением. Некоторые авторы, полагающие, что браунит является трехокисью, вводят в его состав кремнезем и приписывают ему формулу $3Mn_2O_3 \cdot MnSiO_3$.

Однако отсутствие изоморфизма с железным блеском и корундом, а также постоянное наличие кремнезема и некоторых примесей основного характера не находили удовлетворительного объяснения в принятой для браунита формуле трехокиси. В связи с этим браунит начали рассматривать как солеобразное соединение $Mn^{2+}O \cdot Mn^{4+}O_2$, в котором двуокись марганца, проявляя кислые свойства, играет роль кислотного ангидрида и в котором она может изоморфно замещаться кремнеземом, а закись марганца — другими основными окислами. В частности, Раммельсберг [96], считавший вначале, что браунит является трехокисью марганца, и предложивший для него приведенную выше формулу, позже [97] стал считать его солеобразным соединением с формулой $MnO \cdot (Mn, Si)O_2$. Последняя является частным случаем предложенной впоследствии [98] более общей формулы $RO \cdot (Mn, Si)O_2$, в которой RO отвечает основным окислам с преобладанием MnO, а кислотные окислы MnO_2 и SiO_2 могут замещаться друг другом в различных соотношениях. Однако такой взгляд на строение браунита предполагает изоморфизм соединений кремния и марганца, что нельзя считать установленным. В этом же смысле может рассматриваться и формула $mRmMnO_3 \cdot nRSiO_3$ [99], где отношение $m : n$ обычно колеблется между 4 : 1 и 3 : 1 и R отвечает главным образом двухвалентному марганцу. С этой точки зрения [100, 66] браунит является марганцовистой солью

метамарганцоватистой кислоты, т. е. $Mn^{2+} \cdot Mn^{4+}O_3$, смешанной с большим или меньшим количеством метасиликата $MnSiO_3$. Для В. И. Вернадского и С. М. Курбатова [70] такое строение браунита представляется несомненным, и они пишут его структурную формулу, аналогично солям метакремневой кислоты, в виде



Кремнезем же в брауните, по их мнению, находится в виде изоморфной примеси $MnSiO_3$, а BaO и MgO , встречающиеся в некоторых образцах, изоморфно замещают MnO .

Изучение Павловичем [101] поведения образца природного браунита при нагревании его до различных температур в струе азота показало, что нагревание образца при 900 и 1190° не приводит к изменению веса. В результате нагревания при последней температуре образец приобрел пластинчатую структуру, но оптические свойства и отношение к химическим реагентам не изменились и были аналогичны природному брауниту. Лишь после 4-часового нагревания при 1400° наблюдалась потеря кислорода. Автор считает, что состав браунита отвечает формуле Mn_2O_3 , где часть марганца замещена кремнием, так что его формула отвечает $(Mn, Si)_2O_3$.

По Крюлю [65], природный браунит при нагревании в вакууме при 1000° не разлагается, между тем как искусственная трехокись марганца в тех же условиях полностью диссоциирует с выделением кислорода и образованием Mn_3O_4 .

Рентгеновская структура браунита изучалась многими авторами. В частности, Паулинг и Шаппел [89] нашли, что решетка его тетрагональная, псевдокубическая, центрированная, группы T'_h и очень близка к кубической решетке биксита с параметром $a = 9,365 \text{ \AA}$ [88]. Наличие кубической решетки у природного браунита принимают и другие авторы [35].

По данным Аминова [102], структура кристаллов браунита (из Лангбейна) состава, близкого к формуле $3Mn_2O_3 \cdot MnSiO_3$, тетрагональная с параметрами для центрогранной ячейки: $a = 13,435 \text{ \AA}$, $c = 18,93 \text{ \AA}$ и отношением $c/a = 1,409$ и $z = 16,06$, т. е. около 16 молекул $3Mn_2O_3 \cdot MnSiO_3$ в ячейке, или же тетрагональная с параметрами для центрированной решетки $a = 9,50 \text{ \AA}$, $c = 18,93 \text{ \AA}$, $c/a = 1,996$ и $z = 8$.

Крюль [65] при сопоставлении рентгенограмм природного браунита и синтетической трехокиси марганца, полученной прокаливанием двуокиси марганца, нашел, что они довольно заметно отличаются друг от друга. На рентгенограмме искусственной трехокиси имелось большее число линий с большими расстояниями, чем у природного браунита.

В графе 3 табл. 11 (стр. 82) приведены рентгеновские данные [19] для образца природного браунита. Рентгеновские данные для природного браунита были получены также Г. М. Поповым [103] и Е. Я. Роде и Г. М. Поповым [34].

Сопоставление приведенных данных показывает, что по вопросу о структуре и валентности атомов марганца в молекуле природного браунита были высказаны в основном два мнения. С точки зрения одних авторов молекула браунита, выражаемая формулой $3Mn^{3+}O_3 \cdot Mn^{2+}SiO_3$, является сложной и состоит из трех молекул трехокиси (Mn_2O_3) и одной молекулы метасиликата марганца ($MnSiO_3$) и, таким образом, здесь имеются 6 атомов трехвалентного и 1 атом двухвалентного марганца. Другие же, приписывая брауниту структурную формулу $3Mn^{2+}Mn^{4+}O_3 \cdot Mn^{2+}SiO_3$, принимают, что 4 атома марганца в нем двухвалентны, а остальные 3 — четырехвалентны.

Для решения вопроса о валентности марганца в решетке браунита Кришнан и Бенерджи [104] провели изучение магнитной анизотропии кристаллов браунита, которое дает возможность установить валентность имеющихся в них ионов марганца. Для кристаллов браунита ими получено небольшое значение (менее $0,17 \cdot 10^{-6}$ на 1 г) для магнитной анизотропии, отвечающее предположению, что ионы марганца в брауните могут быть только двух- и четырехвалентными. При наличии в брауните трехвалентных ионов величина магнитной анизотропии должна была бы быть значительно больше. Это заставило авторов принять для браунита структурную формулу $3\text{Mn}^{2+} \cdot \text{Mn}^{4+} \cdot \text{O}_3 \cdot \text{Mn}^{2+} \cdot \text{SiO}_3$ с двух- и четырехвалентными ионами марганца в решетке.

Файф [28] в итоге разложения образца, отвечавшего, повидному, брауниту соляной кислотой в присутствии ацетилацетона, нашел, что в молекуле образца на 1 ион четырехвалентного марганца приходится 1 ион двухвалентного.

Несмотря на многие исследования, вопрос о физико-химической природе браунита до сих пор нельзя было считать окончательно решенным, и наряду с мнением, что он представляет собой солеобразное соединение, некоторые ученые склонны были считать его трехокисью марганца.

А. Г. Бетехтин [105, 18] считает, что приписываемая брауниту формула $3\text{Mn}^{2+} \cdot \text{Mn}^{4+} \cdot \text{O}_3 \cdot \text{Mn}^{2+} \cdot \text{SiO}_3$, отвечающая изоморфной смеси марганцовистой соли метамарганцоватистой кислоты и метасиликата марганца, выведена приближенно, и для введения кремнезема в химическую формулу браунита нет достаточных оснований. Автор полагает, что кремнезем в образцах браунита присутствует не в виде метасиликата, а в виде халцедона или кварца. Избыток же закиси марганца по сравнению с формулой трехокиси в некоторых случаях объясняется тем, что браунит, как установлено автором при исследовании полированных шлифов под микроскопом, часто замещается гаусманитом. Химический анализ образца браунита, не содержавшего кварца и не тронутого замещением гаусманитом, показал полное соответствие формуле Mn_2O_3 . Поведение же браунита в природных условиях напоминает поведение гематита. Автор приходит к выводу, что браунит, по всей вероятности, представляет собой оксид трехвалентного марганца.

Согласно старым литературным данным, браунит может быть получен синтетически сплавлением двуокиси марганца с криолитом или углекислого марганца с азотнокислым калием [40, 41, 62].

Вопрос о том, обладают ли полученные этими методами синтетические препараты физико-химическими свойствами, тождественными природному брауниту, или же они идентичны обычной искусственной трехокиси марганца — курнакиту, не выяснен.

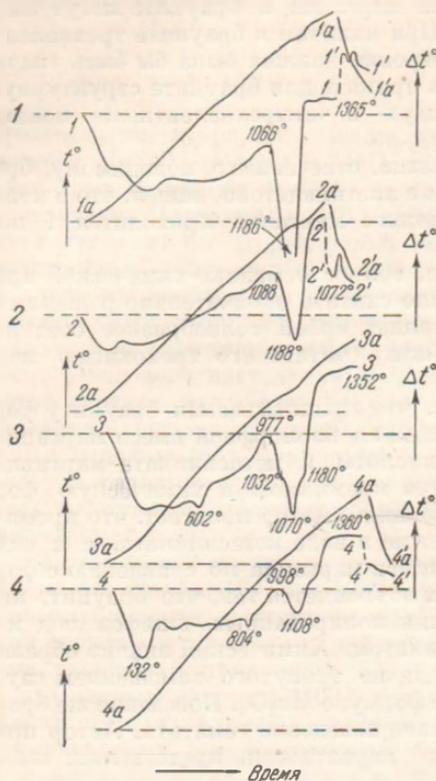
На термограмме природного браунита Х. С. Никогосяном [75] не было обнаружено каких-либо термических эффектов.

К выводу об отсутствии термических эффектов на кривой нагревания браунита пришли также Кулл и Перфетти [76] на основании термографического изучения образца браунита из Тюрингии. Нами и Т. В. Роде [34, стр. 82] на термограмме образца браунита из Ильменау при нагревании до 1086° был получен эндотермический эффект с максимумом при 860° , появление которого объясняется примесью α -гаусманита, превращающегося при этом в β -гаусманит.

Аналогичный эндотермический эффект был получен Куллом и Перфетти [76] на кривой нагревания второго образца браунита из Швеции. Однако авторы приписывают этот эффект диссоциации примеси кальцита (анализ образца не приведен).

Б. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Нами были проведены термографический, рентгеновский и тензиметрический анализы и получены диаграммы состав — температура для трех образцов браунита, взятых из музеев Ленинградского горного института и Геологического музея Академии Наук СССР. Данные химического анализа и рентгеновского исследования этих образцов приведены в табл. 10.



Фиг. 21. Термограммы природных образцов α -браунита.

1 — образец 1/204, из Ильменау (Тюрингия); 2 — образец 2/132, то же; 3 — образец 3/137, из Инди; 4 — образец 4/217, браунитовая руда

На термограммах 1—1' и 2—2' (фиг. 21) образцов 1/204 и 2/132 из месторождения Ильменау в Тюрингии имеется лишь по одному эндотермическому эффекту при 1066—1186° и 1088—1188°, соответственно. Эффект этот не отвечает эндотермическому эффекту диссоциации β -курнакита, так как расположен при более высокой температуре и не сопровождается обратимым гаусманитовым эффектом, как у β -курнакита. Не отвечает он и эндотермическому эффекту полиморфного превращения β -гаусманита, так как последний расположен при еще более высокой температуре (около 1200°). Эффект этот характерен для природных браунитов и назван нами браунитовым. На соответствующих кривых охлаждения этих образцов 1'—1' и 2'—2' (фиг. 21) в области тех же температуры имеются слабо выраженные экзотермические эффекты, которые указывают на частичную обратимость наблюдаемого при нагревании эндотермического процесса.

В графе 1 табл. 11 приведены рентгеновские данные В. Г. Кузнецова для образца 2/132 природного браунита. Сопоставление их с результатами образца β -курнакита (см. графу 1, табл. 8, стр. 67) показывает, что они несколько отличаются друг от друга, что согласуется с приведенным выше мнением Крюлля [65].

Химические анализы образцов после нагревания до 1200° показали, что соотношение активного кислорода и марганца осталось в них неизменным. Тензиметрический анализ образца 2/132, проведенный до 1150°, показал отсутствие выделения кислорода при нагревании образца до этой температуры.

Рассмотрение рентгеновских данных, приведенных в графе 2 табл. 11 для того же образца браунита, прогретого при 1137°, показывает, что нагревание не связано с изменением структуры.

Таким образом, здесь, как и в случае эндотермического полиморфного превращения β -гаусманита, мы имеем процесс, не связанный с изменением

состава. Отсутствие изменения состава при температурах указанного эндотермического эффекта подтверждается также изучением диаграмм состав—температура для обоих образцов.

В графе 3 табл. 9 (стр. 72) вместе с данными для α - и β -модификаций курнакита приведены в качестве примера также данные для диаграммы состав—температура природного образца браунита 2/132, полученные нагреванием его при все возрастающих температурах до равновесного состояния. Соответствующая кривая состав—температура 3 представлена на фиг. 20. Ввиду отсутствия выделения кислорода соотношение между кислородом и марганцем при всех температурах вплоть до 1100° остается постоянным, и в отличие от обеих модификаций трехоксида зависимость состава от температуры нагревания для образца браунита, представленная кривой 3 (фиг. 20), практически выражается прямой линией, параллельной оси ординат.

Оба исходных образца браунита (1/204 и 2/132) дали одинаковые, типичные для браунита рентгенограммы. Однако эти рентгенограммы отличались от таковой для β -модификации курнакита, хотя здесь и имеются общие линии.

Не только состав, но и рентгенограммы обоих образцов, снятые после соответствующего нагревания их до 1200 и 1134° , т. е. заведомо выше температуры браунитового эндотермического эффекта, оказались тождественными с рентгенограммами исходных образцов. Таким образом, данные химического и тензиметрического анализов и диаграмма состав—температура свидетельствуют о том, что эндотермический эффект на термограмме браунита не связан с изменением состава вещества, а рентгеновский анализ образцов, снятых до и после указанного эффекта, показывает, что и кристаллическая решетка браунита остается при этом неизменной. Таким образом, эффект этот отвечает какому-то частично обратимому превращению одной модификации браунита в другую. Низкотемпературная модификация, устойчивая примерно до 1000° , названа нами α -браунитом, а высокотемпературная, получаемая в итоге нагревания выше указанной температуры, — β -браунитом. В нашей работе 1937 г. [34] эти термины, в согласии с имевшимися в то время литературными данными, были применены нами для обозначения синтетически получаемых α - и β -курнакита. Полученные нами и приведенные здесь дополнительные экспериментальные данные указывают на ошибочность такого представления и на необходимость строго различать друг от друга α - и β -модификации браунита от модификаций α - и β -курнакита.

Природный браунит не может отвечать и третьей модификации курнакита: при нагревании он не превращается ни в α - ни в β -курнакит, а также не диссоциирует подобно последним с образованием гаусманита при нагревании вплоть до 1365° . Природный браунит представляет собой сложный окисел, содержащий ионы двух- и четырехвалентного марганца. При нагревании с растворами сернистого и хлористого аммония происходит частичное его разложение с извлечением паров двухвалентного марганца. Так, после 2-часового нагревания образца 2/132 с 6 н. раствором сернистого аммония в раствор перешло количество двухвалентного марганца, отвечающее 6,88% MnO . В аналогичных условиях α - и β -курнакит не разлагаются.

На термограмме 3—3 (фиг. 21) образца браунита 3/137 наряду с эндотермическим эффектом при 1032 — 1070° , аналогичным предыдущим образцам, имеются еще два небольших эндотермических эффекта при 602 и 977 — 1032° . Первый из этих эффектов отвечает пролюзитовому эффекту, наблюдаемому на термограммах β -модификации двуокиси марганца, что свидетельствует о наличии примеси последней в исследуемом образце.

Результаты исследования природных и

№ п/п	№ пробы	Условия получения или месторождение	Атомы водорода в 1 атом магния	Химический					
				Mn	Актив. O ₂	MnO ₂	MnO	SiO ₂	Fe ₂ O ₃
1	1/204	Браунит в бипирамидальных кристаллах буровато-черного цвета на сплошном брауните с баритом из Эрнштота, Ильменау в Тюрингии; получен из музея Ленинградского горного института (музейный номер 302)	1,51	57,82	8,55	46,45	36,75	9,21	—
2	2/132	Браунит в кристаллах буровато-черного цвета на плотном брауните из Ильменау в Тюрингии; получен из Геологического музея АН СССР (музейный номер 13044)	1,48	63,86	8,92	48,46	42,92	6,85	—
3	3/137	Браунит, плотные агрегаты буро-черного цвета; получен как псыломелан; Индия, из геологического музея АН СССР (музейный номер 19002)	1,59	48,85	8,51	46,23	25,35	8,96	8,57
4	4/217	Браунитовая руда буро-черного цвета, плотная с неровным изломом; получена из Свердловского горного института	1,71	53,34	11,00	59,76	20,12	—	—
5	5/50	Восстановление водородом 600 мл насыщенного раствора перманганата калия при давлении 280 атм. и 340° (без подкисления азотной кислотой). Осадок отмыт и высушен на воздухе	1,43	66,20	8,29	45,05	48,72	—	—

искусственного образцов браунита

состав, %						Фазовый состав		Примечание
Al ₂ O ₃	CaO	MgO	BaO	P ₂ O ₅	Σ	по термическому анализу	по рентгеноанализу	
—	—	—	0,78	—	93,19	α-браунит	α-браунит	
—	—	—	1,48	—	99,71	α-браунит	α-браунит	
4,63	2,40	0,19	2,80	0,18	99,31	α-браунит + +β-MnO ₂	α-браунит + +βMnO ₂	
—	—	—	—	—	79,88	α-браунит + +полиперманганит	—	По данным минералогического анализа: браунит + псиломелан (мало)
—	—	—	—	—	—	α-браунит + +α-гидрогаусманитовый твердый раствор	α-браунит + +α-гаусманит	Эмпирическая формула MnO _{1,47} ·0,29H ₂ O

Рентгенограммы образцов природных браунитов

№ п/п	1		2		3	
	Браунит № 2/132 (см. табл. 10)		Браунит № 2/132 (см. табл. 10) после прокал- вания при 1137°		Браунит, США [19]	
	D	I	D	I	D	I
1	—	—	—	—	4,66	1
2	—	—	—	—	4,21	1
3	3,356	4	3,442	2	3,48	3
4	—	—	3,341	1	3,32	1
5	—	—	3,072	1	—	—
6	—	—	2,991	1	2,96	2
7	—	—	—	—	2,72	6
8	2,656	9	2,698	8	2,68	10
9	2,448	2	2,480	4	2,48	1
10	2,280	5	2,335	5	2,33	5
11	2,121	7	2,106	6	2,14	6
12	1,890	1	—	—	—	—
13	1,849	3	—	—	1,86	2
14	—	—	—	—	1,83	1
15	1,723	3	1,722	1	1,73	3
16	—	—	1,700	1	—	—
17	1,643	8	1,649	7	1,65	9
18	—	—	1,580	2	—	—
19	1,557	3	1,531	4	1,525	3
20	1,488	3	1,496	3	1,49	2
21	1,455	3	1,451	2	1,46	2
22	—	—	—	—	1,42	8
23	1,403	7	1,409	7	1,41	6
24	—	—	—	—	1,37	1
25	1,349	3	—	—	1,355	4
26	1,171	3	1,171	2	1,22	1
27	1,162	4	1,163	1	1,18	2
28	—	—	—	—	1,17	3
29	—	—	—	—	1,15	1
30	—	—	—	—	1,10	1
31	—	—	—	—	1,68	2
32	1,074	6	1,074	5	1,075	7
33	—	—	—	—	1,67	2
34	1,049	5	1,048	5	1,051	5
35	1,043	3	—	—	1,05	2
36	1,035	3	1,035	4	1,049	1

Образовавшийся в итоге диссоциации пиролюзита β -курнакит при дальнейшем нагревании диссоциирует, давая указанный выше второй дополнительный эндотермический эффект при 977—1032°. Наложение последнего процесса на процесс превращения α -браунита в β -браунит приводит, таким образом, к появлению на рассматриваемой термограмме большого растянутого эндотермического эффекта при 977—1032—1070° с переломом в ходе кривой при 1032°.

Помимо описанных выше нами был изучен также образец браунитовой руды 4/217 (табл. 10).

При исследовании полированного шлифа этой руды под микроскопом, выполненном А. Т. Суловым, установлено, что руда состоит главным образом из браунита, в меньшем количестве присутствует псиломелан и в совершенно незначительном количестве еще какая-то примесь, по всей вероятности пиролюзит. Браунит кристаллический, зернистый, с заметной поляризацией. Размер зерен в поперечнике около 0,05—0,1 мм. Периферические части зерен браунита замещены обычно агрегатами мельчайших

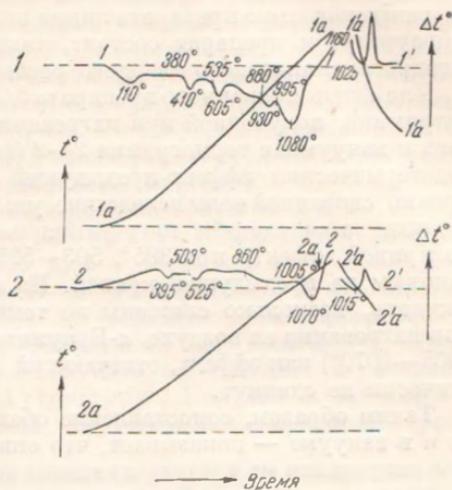
зерен псиломелана призматического вида. Иногда войлочноподобная масса мельчайших кристалликов псиломелана выполняет промежутки между зернами браунита, а иногда нацело замещает его зерна. Кроме того, псиломелан в образце встречается также в виде скрытокристаллической разновидности, совершенно не действующей на поляризованный свет, и в виде мелких лейст и тонковолокнистых образований, хорошо поляризующих свет. В шлифе довольно много нерудного материала.

На термограмме 4—4 (фиг. 21) описанного образца за эндотермическим эффектом удаления воды при 132° имеется слабо выраженный перманганитовый эффект при 804° и типичный для превращения браунита эффект при $998-1108^\circ$. Как будет нами показано ниже, соединения псиломеланового типа характеризуются наличием в их составе полиперманганитов, дающих на термограммах упомянутый выше типичный перманганитовый эндотермический эффект. Таким образом, данные термографического исследования полностью подтверждают минералогическое исследование.

В дальнейшем нами были проведены опыты по выяснению условий и возможности искусственного получения браунита, в результате чего восстановлением насыщенного раствора перманганата калия под давлением водорода 280 атм. при 340° был получен препарат 5/50 (табл. 10) состава $MnO_{1,40} \cdot 0,29H_2O$, который, как показало исследование, состоял в основном из α -браунита. Цвет полученного препарата желто-бурый. Под микроскопом ясно видны кристаллические чешуйчато-зернистые агрегаты, просвечивающие желтым цветом.

На кривой нагревания 1—1 (фиг. 22) препарата на воздухе имеется последовательно ряд небольших эндотермических эффектов при 110° , $380-410^\circ$, $535-605^\circ$ и $880-930^\circ$, за которыми следует большой браунитовый эндотермический эффект при $995-1080^\circ$. Последний по своему положению отвечает браунитовому эффекту природных образцов. На кривой охлаждения $1'-1'$, как и на соответствующих кривых охлаждения природных образцов при 1025° , имеется сравнительно небольшой экзотермический эффект, указывающий на частичную обратимость последнего процесса.

Таким образом, термический анализ синтезированного образца 5/50 показывает, что он состоит в основном из браунита. Имеющийся на термограмме большой эндотермический эффект при $995-1080^\circ$ отвечает его необратимому полиморфному превращению. Остальные, имеющиеся на термограмме эндотермические эффекты последовательно отвечают: удалению адсорбированной воды (при 110°), удалению прочно связанной воды из смеси α -гидрогаусманитового твердого раствора (при $380-410^\circ$), разложению этого раствора с выделением кислорода (при $535-605^\circ$) с образованием α -гаусманита и превращению последнего в β -гаусманит (при $880-930^\circ$).



Фиг. 22. Термограммы синтетического α -браунита.

1 — препарат 5/50, α -браунит + α -гидрогаусманит, нагревание на воздухе; 2 — тоже, нагревание в вакууме

При рентгеновском исследовании препарат дал на рентгенограмме линии гаусманита (гидрогаусманита) и ряд линий второй фазы, по своему положению отвечающих или брауниту или β -курнакиту, так как положение линий на рентгенограммах последних близко друг к другу. В составе препарата нет β -курнакита, на что указывает отсутствие на термограмме типичного для него β -курнакитового эффекта. Таким образом, имеющиеся на рентгенограмме препарата линии второй фазы должны быть приписаны α -брауниту, и препарат состоит, таким образом, из смеси α -браунита и α -гидрогаусманитового твердого раствора.

Для синтезированного препарата 5/50 наряду с разобранный выше термограммой, полученной при нагревании его на воздухе, нами была получена и вакуумная термограмма 2—2 (фиг. 22). На ней отсутствует первый эндотермический эффект предыдущей кривой, отвечающий удалению непрочной связанной воды вследствие удаления последней при откачивании воздуха из сосуда для нагревания навески. Остальные, наблюдающиеся на кривой эффекты при 395° , 503 — 525° , 860° и 1005 — 1070° аналогичны таковым на предыдущей кривой. Из них два первых, как и следовало ожидать, несколько снижены по температуре по сравнению с эффектами при нагревании на воздухе. α -Браунитовый эндотермический эффект (при 1005 — 1070°) как эффект, отвечающий полиморфному превращению, практически не сдвинут.

Таким образом, сопоставление обеих кривых — полученной на воздухе и в вакууме — показывает, что они аналогичны и что, следовательно, при нагревании на воздухе процессы окисления не имеют места. Полученный нами синтетический препарат браунита, подобно природному брауниту, не окисляется кислородом воздуха при нагревании. Термографическое и рентгеновское исследование полученного препарата показали в нем наличие двух фаз: α -браунита и гаусманитового твердого раствора.

Нами впервые показана возможность синтетического получения браунита восстановлением в определенных условиях раствора перманганата калия водородом.

Устойчивость образцов природного и искусственного браунита при нагревании на воздухе была доказана тензиметрическим изучением и анализом препаратов до и после нагревания. Так, например, при нагревании природного браунита 1/204 в тензиэвдиометре до 1150° образец не показал заметной упругости диссоциации. Количественное определение воды и кислорода, выделяемого образцом при нагревании до 1150° , с непосредственным объемным определением выделяющихся газов в приборе Л. Г. Берга [106] показало наличие в образце лишь следов воды и отсутствие выделения кислорода при нагревании его до указанной температуры.

При аналогичном исследовании синтетического препарата 5/50 было найдено, что при нагревании до 1100° из образца удаляется 7,21% воды и только 0,38% кислорода. Последний выделился в результате разложения примеси α -гидрогаусманитового твердого раствора, пмеющегося в образце, дающего на термограмме эндотермический эффект при 535 — 605° . Браунит при этом не разлагается, так как если бы это имело место, то количество выделившегося кислорода должно было отвечать 2,06% (переход $MnO_{1,47}$ в Mn_3O_4).

Нами было проведено исследование магнитной восприимчивости как синтетического, так и природного образцов браунита. Для синтетического препарата 5/50 (табл. 10) магнитная восприимчивость при 25° получилась равной $68,2 \cdot 10^{-6}$. Она заметно отличается от $85,1 \cdot 10^{-6}$ для синтетического препарата 5/52 (табл. 7, стр. 66) β -курнакита. Аналогичное измерение магнитной восприимчивости для образца 2/132 (табл. 10) природного браунита дало значение $122,1 \cdot 10^{-6}$.

В. ВЫВОДЫ

В результате сравнительного физико-химического изучения синтетических образцов обеих модификаций трехокси марганца (α - и β -курнакита) и образцов природного браунита показано, что соединения эти коренным образом различаются по своей физико-химической природе. α - и β -Курнакит, представляя собой различные модификации трехокси, отвечают простому окислу, содержащему трехвалентный марганец; α -браунит, отвечающий природному брауниту, является сложным окислом, содержащим разновалентные (двух- и четырехвалентные) ионы марганца; его рентгенограмма, хотя и близка, но несколько отличается от таковой для β -курнакита.

Отсутствие ранее достаточно глубокого сравнительного физико-химического изучения этих соединений привело к тому, что до сих пор некоторые авторы [35, 73], в том числе и мы в нашей ранее опубликованной работе [34], отождествляли браунит с трехокисью марганца.

Показано существование двух модификаций браунита α и β .

1) Природный α -браунит имеет тетрагональную (близкую к кубической) решетку с параметрами $a = 13,435 \text{ \AA}$, $c = 18,93 \text{ \AA}$ и $c/a = 1,409$. В отличие от модификаций трехокси (α - и β -курнакита) он представляет собой сложный окисел или солеобразное соединение. На дифференциальной термограмме дает только один браунитовый эндотермический эффект (при ~ 1030 — 1100°) превращения α -браунита в β -браунит, не связанный с явным изменением рентгеновской структуры. Получен нами синтетически. Магнитная восприимчивость синтетического препарата равна $68,2 \cdot 10^{-6}$.

2) Синтетический β -браунит имеет кристаллическую решетку, аналогичную решетке α -браунита; получается в итоге нагревания последнего выше ~ 1000 — 1030° ; β -браунит не разлагается при нагревании вплоть до 1350° .

Кривая состав—температура для обеих модификаций браунита не имеет разрыва и представляет собой почти прямую линию, параллельную оси ординат.

α -Браунит, будучи довольно редким минералом, встречается иногда в метаморфических породах, а также, как полагают, в контактовых месторождениях. Получен нами синтетически при нагревании нейтрального раствора перманганата калия в атмосфере водорода в автоклаве при высоких температуре (280 — 320°) и давлении (~ 280 — 300 атм.).

IX. ГИДРАТИРОВАННАЯ ТРЕХОКИСЬ МАРГАНЦА (ГИДРАТИРОВАННЫЙ КУРНАКИТ)

А. ОБЩИЙ ОБЗОР

1. Синтетическая гидратированная трехокись марганца

Выше, при изложении результатов, полученных при синтезе и физико-химическом изучении гидрогаусманитов, было показано, что составы их значительно колеблются в зависимости от условий получения. То же можно сказать и о гидратированной трехокиси марганца.

Для суждения об ее истинной физико-химической природе знание одного химического состава недостаточно. Здесь наряду с химическим анализом необходимо применение методов физико-химического исследования.

В литературе описано несколько способов получения гидратированных препаратов, по своему химическому составу приближающихся к гидратированной трехокиси. Однако во многих случаях полученные при этом результаты, как основанные лишь на химическом анализе состава осадков, имеют лишь историческое значение. Вопросом о синтезе моногидрата трехокиси марганца занимался Вильборн [107].

Образование осадков, по составу отвечающих гидратированной трехокиси, наблюдается [40,41] обычно: 1) при окислении соединений двухвалентного марганца различными окислителями, 2) при осаждении из растворов трехвалентного марганца щелочами и 3) при гидролизе солей трехвалентного марганца.

Наиболее общий метод получения гидратированной трехокиси заключается в окислении гидрата или солей закиси марганца молекулярным кислородом или перекисью водорода. Общий обзор данных, полученных при окислении этих соединений марганца кислородом, приведен в работе Е. А. Яриловой [55]. Химический состав продуктов, образующихся при таком окислении в различных условиях, был исследован Горге [108]. Им было найдено, что при окислении суспензии гидрата закиси марганца в присутствии избытка соли марганца образуется манганит состава $2\text{MnO} \cdot \text{MnO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. Хранение последнего при комнатной температуре вело к его дальнейшему, весьма медленному окислению до состава, отвечающего формуле $\text{MnO} \cdot \text{MnO}_2$. В присутствии избытка щелочи такое окисление шло быстро. Автором было также установлено, что нейтральные разбавленные растворы ряда солей закиси марганца (хлорида, сульфата, нитрата, ацетата) под действием кислорода воздуха постепенно выделяют небольшие количества манганита $\text{MnO} \cdot \text{MnO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$.

Работы по окислению соединений закиси марганца были проведены также Мейером и сотр. [109,110, 111, 112, 69], что способностью к окислению обладают лишь соединения, заключающие

Получавшиеся в зависимости от условий окисления осадки по своему составу приближались или к гидратированной трехокиси или к двуокиси марганца.

Косцегги [113] в результате окисления гидрата закиси марганца, осажденного избытком едкого натра, пришел к выводу, что состав образующихся продуктов зависит от концентрации исходной соли и других факторов. В концентрированных растворах образуются осадки лишь несколько более окисленные, чем гидратированная трехокись. Образующиеся же в сильно разбавленных растворах осадки, хотя и приближаются, но не достигают состава гидратированной двуокиси. И по данным Германа и Левина [114], окисление гидрата закиси, осажденного избытком едкого кали, ведет к образованию осадков более окисленных, чем трехокись марганца. Однако состав их не достигает формулы MnO_2 . В результате рассмотрения скорости окисления гидроокиси, зависящей от концентрации щелочи, последние авторы приходят к выводу, что механизм реакции окисления сложен.

Действие различных окислителей, в том числе и кислорода воздуха, на гидрат закиси марганца, осажденный аммиаком или едким натром, было исследовано также С. Т. Орловским [115]. Не приводя цифровых данных, автор ограничивается только выводами. Одни окислители, в том числе и кислород воздуха, обнаруживают, по его данным, тенденцию к переводу марганца в трехвалентную форму, другие, как бром, перекись натрия и воздух при длительном воздействии, переводят его в четырехвалентное состояние.

Что касается физико-химической природы продуктов, образующихся при окислении, то одни авторы считают, что они представляют собой или гидратированную трехокись или двуокись марганца (в зависимости от содержания активного кислорода); другие рассматривают их как мангаоманганиты, т. е. как соединения, производные от марганцоватистой кислоты; третьи же принимают их за гидратированную двуокись, адсорбировавшую большее или меньшее количество закиси марганца.

Приведенные данные указывают на большую сложность процесса окисления соединений закиси марганца газообразным кислородом, зависящего как от концентрации и количественного соотношения исходных веществ, так и температуры, продолжительности окисления и других факторов.

Недостаточно полный учет влияния всех указанных факторов, а также несовершенство применявшихся методов исследования привели к тому, что иногда данные, полученные различными исследователями, не согласуются друг с другом.

Для выяснения и уточнения влияния различных факторов на состав и природу образующихся при окислении кислородом продуктов Е. А. Яриловой [55] был проведен ряд опытов. Автор приходит к следующим выводам:

«а) Содержание активного кислорода в продукте окисления соединений двухвалентного марганца тем выше, чем больше щелочность среды, но даже при большом избытке щелочи окисление не доходит до образования окиси, отвечающей формуле MnO_2 . При избытке соли марганца отношение активного кислорода к марганцу в образующихся осадках не превышает 0,50.

б) Кривая зависимости количества активного кислорода в продукте окисления от продолжительности окисления вначале круто поднимается (в течение одной минуты), а затем асимптотически приближается к линии, параллельной оси абсцисс, по которой отложено время.

в) Отношение количества прибавленной щелочи к марганцу, перешедшему в осадок, меньше эквивалентного и тем ближе к теоретической величине, чем меньше остается в растворе неосажденного марганца.

г) Количество двухвалентного марганца в продуктах окисления, определенное методом, предложенным А. М. Занько и В. Ф. Стефановским [24], является незначительным. На основании определения в них содержания активного кислорода следует заключить, что они состоят главным образом из соединений трехвалентного марганца; количество четырехвалентного марганца в них возрастает по мере увеличения щелочности растворов».

Таким образом, образование осадков, близких по своему составу к трехокиси марганца при окислении кислородом гидрата закиси марганца, наблюдали многие авторы. Согласно данным одних [60,114] такой процесс идет лишь при условии неполного осаждения марганца, заключавшегося в растворах, т. е. при недостатке щелочи. Другие [56], наоборот, считают, что не только при недостатке, но и при избытке щелочи состав препаратов, окисленных кислородом воздуха, будучи переменным, приближается к составу моногидрата трехокиси марганца.

Фейткнехт и Марти [56] наряду с химическим анализом производили и рентгеновское исследование полученных осадков. Рентгенограммы препаратов, названных авторами α - и β -модификациями $MnO \cdot OH$, отличались от рентгенограммы природного манганита, названного авторами γ - $MnO \cdot OH$. Составы препаратов α - $MnO \cdot OH$ колебались в пределах от $MnO_{1,45}$ до $MnO_{1,60}$. Степень окисления β - $MnO \cdot OH$ менялась в пределах от $MnO_{1,25}$ до $MnO_{1,50}$. Было найдено, что соединение это неустойчиво и при продолжительном нагревании при 160° без доступа кислорода воздуха переходит в γ - $MnO \cdot OH$.

Образование осадков, приближающихся по составу к гидратированной трехокиси, наблюдается при применении в качестве окислителя не только кислорода, но и перекиси водорода.

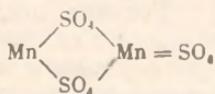
Так, Дюбуа [86], применявший, как и Горге [108], в качестве окислителя аммиачных растворов солей закиси марганца перекись водорода, нашел, что независимо от количества аммиака и условий проведения опытов всегда образуется моногидрат трехокиси марганца, дающий рентгенограмму, идентичную рентгенограмме природного манганита. Образование манганита наблюдалось автором и при применении едкого кали в количестве, однако, недостаточном для полного осаждения марганца. Применение избытка калиевой щелочи вело к образованию продуктов, состав которых колебался между $MnO_{1,54}$ и $MnO_{1,80}$ и которые удерживали заметные количества щелочи. Рентгенограммы этих продуктов были неясно выражены, и на основании наличия в них некоторых линий двуокиси марганца автор считает их смесями двуокиси и гидратированной трехокиси марганца.

По данным Фейткнехта и Марти [56], при окислении перекисью водорода аммиачных растворов солей закиси марганца, содержащих аммонийные соли, наблюдается, в зависимости от условий, образование всех трех указанных выше модификаций манганита $MnO \cdot OH$, а именно: α , β и γ . Последнюю модификацию они получали только при недостатке щелочи.

Считают, что осаждение гидратированной трехокиси наблюдается также [116] при простом прибавлении щелочи к раствору солей трехвалентного марганца.

Общим методом получения гидратированной трехокиси является также гидролиз растворов солей трехвалентного марганца. При этом, однако, могут выделяться, в зависимости от условий, не только гидрат трехокиси, но и гидратированная двуокись с одновременным образованием раствора соли закиси. Ввиду этого некоторые авторы [116] рассматривают соли трехвалентного марганца не как производные трехвалентного, а как двой-

ные соединения двух- и четырехвалентного марганца и приписывают его сульфату строение, отвечающее формуле



Однако было показано [109], что образующийся при гидролизе комплексной соли цианида калия и трехвалентного марганца $\text{K}_3\text{Mn}^{3+}(\text{CN})_6$ гидрат трехокси не может рассматриваться как смесь гидроокисей двух- и четырехвалентного марганца. Он не окисляется молекулярным кислородом, что должно было бы иметь место при наличии в смеси гидрата закиси марганца.

Рентгеновское исследование Альбрехтом [82] осадков, полученных после гидролиза растворов $\text{K}_3\text{Mn}(\text{CN})_6$ в различных условиях, показало что они представляют собой не чистый манганит, а его смеси с гидрогаусманитом или новым, не изученным еще гидратом (x -гидратом), отличающимся от полиморфных форм манганита, принимаемых другими авторами [56].

То обстоятельство, что соединения трехвалентного марганца ведут себя, с одной стороны, как смеси двух- и четырехвалентного марганца, а с другой — как нормальные трехвалентные соли, привело к предположению [117], что в растворах этих солей существуют наряду друг с другом и находятся в равновесии два рода соединений — нормальные производные с трехвалентным и двойные соединения с двух- и четырехвалентным марганцем.

Однако в дальнейшем было установлено [118, 111], что указанное поведение солей трехвалентного марганца при гидролизе объясняется свойствами образующегося гидрата трехокси. Последний устойчив по отношению к разбавленным щелочам и разлагается разбавленными кислотами с образованием гидратированной двуокиси и соли закиси. Вследствие этого при гидролизе щелочных растворов образуется осадок гидрата трехокси, гидролиз же в кислой среде ведет к образованию осадка гидратированной двуокиси и раствора соли закиси.

На трехвалентность марганца в гидратированной трехокиси указывает способность последней полностью растворяться в разбавленных растворах фтористоводородной, цианистоводородной и щавелевой кислот с образованием комплексных ионов трехвалентного марганца. Без разложения она растворяется также [20] в концентрированных растворах серной и фосфорной кислот, давая при этом фиолетовое окрашивание, свойственное трехвалентному иону марганца.

Явления, имеющие место при растворении солей трехвалентного марганца, и равновесие ионов двух, трех- и четырехвалентного марганца в сернокислем и фосфорнокислым растворах, изучались некоторыми авторами [119, 120].

Что касается содержания воды, то хотя составы осадков гидратированной трехокси, полученные различными методами, после высушивания при 100° часто и приближаются к составу моногидрата трехокси, однако они могут отвечать и гидрогелям неопределенной формулы, в то время как природный манганит $\text{MnO} \cdot \text{OH}$ является определенным соединением, отвечающим моногидрату трехокси.

По данным Фейткнехта и Марти [56], решетка принимаемого ими соединения $\alpha\text{-MnO} \cdot \text{OH}$ является тетрагональной с параметрами: $a=8,3 \text{ \AA}$ и $c=9,3 \text{ \AA}$. Для второго из принимаемых ими соединений, а именно

для β - $MnO \cdot OH$, обладающего также тетрагональной решеткой, они приводят значение параметров: $a = 8,6 \text{ \AA}$, $c = 9,3 \text{ \AA}$. Согласно мнению авторов, решетки α - $MnO \cdot OH$ и β - $MnO \cdot OH$ построены, по видимому, аналогично гидрогаусманиту. Решетка последнего обладает наиболее плотной упаковкой ионов кислорода и гидроксипла, среди которых размещены ионы двух-, трех-, а также случайно и четырехвалентного марганца. Причины, вызывающие колебание в составе указанных выше соединений, объясняются тем, что ионы марганца различной валентности, так же как и ионы гидроксила и кислорода, могут взаимно замещаться. Авторы считают, что за исключением γ - $MnO \cdot OH$, которому отвечает встречающийся в природе манганит, указанные соединения α - и β - $MnO \cdot OH$ могут быть рассматриваемы не как дальтониды, а как бертоллидные соединения, т. е. соединения переменного состава.

Авторы полагают, что по своей природе они, возможно, отвечают манганитам марганца.

Из трех, искусственно полученных Фейткнехтом и Марти [56] модификаций манганита, две — тетрагональные α - и β - $MnO \cdot OH$ — по своей структуре близки к гаусманиту. Эти соединения по своей физико-химической природе отвечают, по видимому, не манганиту, а установленным и изученным нами гидрогаусманитовым твердым растворам, обладающим решеткой гаусманита (см. стр. 60). Третья же модификация — γ - $MnO \cdot OH$ — идентична природному манганиту, который является моноклинным (псевдоромбическим).

В графе 4 табл. 13 (стр. 98) приведены рентгеновские данные [37] для образца синтетического манганита, полученного осаждением аммиачком раствором сернистой соли закиси марганца, содержавшего перекись водорода.

Наип показано, что образование манганита ($MnO \cdot OH$) может иметь место и в итоге окисления гидрогаусманитов при длительном выдерживании их под водой. Это подтверждается рентгеновским исследованием препарата, полученного Альбрехтом [82] 8-месячным выдерживанием образца гидрогаусманита под водой. Магнитная восприимчивость синтезированного таким образом препарата оказалась равной $31 \cdot 10^{-6}$. По другим данным [37], магнитная восприимчивость синтетического манганита равна $38 \cdot 10^{-6}$.

Приведенные данные указывают на большую сложность процессов, имеющих место при окислении, и поэтому, несмотря на довольно большое число работ, посвященных изучению этого вопроса, как механизм процесса, так и природа продуктов, образующихся в итоге окисления, остаются невыясненными полностью.

Недостаточная концентрация щелочи и непродолжительное время окисления обычно ведут к образованию продуктов, отвечающих в основном гидратированной Mn_2O_3 . Большая продолжительность окисления при некотором избытке щелочи ведет к образованию продуктов, близких по составу к гидратированной трехокиси — манганиту ($MnO \cdot OH$).

Среди последних продуктов можно выделить по крайней мере три модификации $MnO \cdot OH$ и ряд близких к ним по свойствам препаратов с нестехиометрическим соотношением составляющих. Продолжительное нагревание их без доступа кислорода воздуха ведет обычно к образованию препаратов, рентгенограммы которых идентичны рентгенограмме природного манганита.

На основании общего обзора наших сведений о природе и свойствах гидратированной трехокиси марганца можно сказать, что основным методом ее синтеза является окисление соединений двухвалентного марганца.

При постепенном нагревании синтетического гидрата трехокси марганца — манганита ($MnO \cdot OH$) до 300° на воздухе происходит, как полагают Дюбуа [86], непрерывное удаление воды из вещества. Образовавшаяся после такого нагревания α -модификация трехокси окисляется затем кислородом воздуха с образованием двуокиси марганца.

2. Природный моногидрат трехокси марганца — манганит

Полагают [121], что гидратированная трехокись марганца является первым продуктом биологического окисления двухвалентного марганца в почвах и что основная масса марганца в нейтральных и щелочных почвах находится, повидимому, в виде гидратированной трехокси.

Согласно современным представлениям, развитым А. П. Виноградовым [122], распределение марганца по вертикальному профилю почв определяется растворимостью его соединений, в которых марганец может находиться в двух-, трех- и четырехвалентном состоянии. Образование этих соединений непосредственно зависит от окислительно-восстановительного потенциала почв и pH растворов. Накопившиеся в верхнем, гумусовом горизонте почвы растворимые соединения двухвалентного марганца проникают с растворами в более глубокие горизонты. Здесь в слабощелочных условиях выпадает гидрат закиси марганца, очень легко окисляющийся или биохимическим путем или кислородом воздуха с образованием продуктов различной степени окисления. Е. А. Ярилова [55] нашла, что при избытке ионов двухвалентного марганца при окислении отношение активного кислорода к марганцу в осадке не превышает 0,5 и что в пределах pH от 3,2 до 8,0 в системе соль $Mn^{2+} - Mn^{3+} \cdot nH_2O$ величина окислительно-восстановительного потенциала является линейной функцией pH. При более высоком pH — около 8 — выпавший гидрат закиси переходит главным образом в гидратированную двуокись, которая затем в процессе дегидратации превращается в кристаллический пиролюзит.

По мнению Блюмера [123], с точки зрения геохимического осаждения при образовании осадочных пород наиболее важную роль играют ионы двух- и четырехвалентного марганца и гидратированная двуокись марганца. Появление же гидроокислов $Mn_3O_4 \cdot nH_2O$ и $Mn_2O_3 \cdot nH_2O$ имеет место лишь в ограниченной области pH.

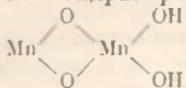
Встречающемуся в природе в виде минерала манганита моногидрату трехокси марганца приписывают формулу состава $Mn_2O_3 \cdot H_2O$ или $MnO \cdot OH$. Встречается он в большинстве случаев в жилах или в осадочных породах в виде столбчатых, реже игльчатых, кристаллов. Кристаллизуется в моноклинной (псевдоромбической) системе. Цвет манганита от стального-серого до железо-черного. Черта бурая, блеск металлический; твердость 3,5—4,0; удельный вес 4,3; спайность совершенная по {010}; излом неровный, хрупкий; оптически сильно анизотропен. В зоне выветривания земной коры неустойчив и окисляется с образованием пиролюзита.

В больших количествах встречается также в виде скрытокристаллических оолитовых и сплошных масс. Скрытокристаллические разновидности манганита содержат обычно больше воды, чем полагается по формуле моногидрата, и представляют собой гидратированные разновидности — гидроманганиты. Манганит образуется в условиях недостатка кислорода.

О строении манганита, как и в случае безводной Mn_2O_3 , были высказаны два мнения: одни считают, что манганит заключает в себе ионы двух- и четырехвалентного марганца, другие же — что весь марганец в нем трехвалентен.

Как мы уже видели выше, искусственному гидрату трехокси марганца, разлагающемуся разбавленными кислотами с образованием раствора

соли закиси и гидратированной двуокиси, некоторые авторы приписывают

строение . Аналогичную структуру с двух- и четырехвалентным марганцем иногда принимают [124,98] и для природного манганита. В тонкоразбавленном состоянии он, подобно синтетическому гидрату трехокиси, тоже разлагается при кипячении с азотной кислотой с образованием гидратированной двуокиси и соли закиси марганца. К такому же взгляду на структуру манганита привело изучение магнитной анизотропии его кристаллов [74].

В противоположность приведенному выше мнению о разновалентности ионов марганца в манганите некоторые авторы [97] считают, что марганец в манганите трехвалентен и приписывают ему формулу $MnO \cdot OH$, получающуюся отнятием молекулы воды от гидроокиси $Mn(OH)_3$. Эта структурная формула манганита подтверждается исследованием инфракрасного спектра поглощения манганита, показавшего наличие линий гидроксидов, а не молекул воды [125].

Структура кристаллов природного манганита изучалась многими авторами. Сначала его считали ромбическим, изоморфным с гетитом и диаспором, с параметрами для ромбической решетки: $a = 4,41 \text{ \AA}$, $b = 5,19 \text{ \AA}$ и $c = 2,83 \text{ \AA}$ [126]. Однако в дальнейшем было найдено [127, 128], что решетка его моноклиная (псевдоромбическая) с параметрами, равными: $a = 8,86 \text{ \AA}$, $b = 5,24 \text{ \AA}$ и $c = 5,70 \text{ \AA}$. Элементарная ячейка содержит $Mn_8O_8(OH)_8$.

В графе 3 табл. 13 (стр. 98) приведены рентгеновские данные [19] для образца природного манганита из Ильфельда. Рентгеноанализ манганита был произведен также Г. М. Поповым [103] и нами с Г. М. Поповым [34].

Магнитная восприимчивость для природного манганита при 20° найдена равной $28,6 \cdot 10^{-6}$ [82] и не зависящей от температуры. Для решения вопроса о том, имеются ли в природном манганите ионы трехвалентного марганца или же здесь имеет место «диспропорционирование» [129] на ионы двух- и четырехвалентного марганца, Кришнаном и Банерджи [74] была исследована магнитная анизотропия кристаллов природного манганита. При наличии ионов трехвалентного марганца теоретически можно было ожидать наличие сильной анизотропии. Однако последняя оказалась весьма незначительной. Авторы приписывают ее примеси трехвалентного железа и считают, что в манганите имеются ионы не трехвалентного, а двух- и четырехвалентного марганца. Однако это заключение требует дальнейшего подтверждения. Вервей и Бер [71], на основании измерения электрической проводимости, пришли к заключению, что гаусманит содержит ионы двух- и четырехвалентного марганца. Между тем, на основании таких же измерений, в кубической α -модификации трехокиси (в γ - Mn_2O_3 , по их терминологии) марганец трехвалентен. Так как последняя получается термическим разложением при 240° в вакууме манганита, то с большой вероятностью можно ожидать, что в манганите марганец тоже трехвалентен. Окончательно вопрос может быть решен, повидимому, изучением электрической проводимости манганита. Рассмотрены также свойства манганита как парамагнитной гидроокиси [130].

В последнее время [131, 132] установлено существование новой, структурно отличающейся от манганита разновидности моногидрата трехокиси — гроутита. Гроутит, являясь членом группы минералов диаспора — гетита, образует несколько сплюснутые, линзовидные орторомбические черные кристаллы с параметрами, равными $a = 4,56 \text{ \AA}$, $b = 10,70 \text{ \AA}$ и $c = 2,85 \text{ \AA}$.

По некоторым свойствам, например, составу, цвету, блеску, цвету черты твердости и удельному весу, груунит похож на манганит, однако отличается от него по структуре, форме и внешнему облику кристаллов, спайности и плеохроизму. Найден в районе Кьюйюна, Миннесота (США) в ассоциации с манганитом, кварцем, гематитом и гетитом.

В графе 5 табл. 13 (стр. 98) приведены рентгеновские данные [131] для груунита.

Н. С. Курнаков [133] на кривой нагревания манганита на воздухе, проведенной до 500° , установил наличие эндотермического эффекта при $365-400^{\circ}$, отвечающего разложению моногидрата.

Х. С. Никогосян [75] на кривой нагревания природного манганита до 1000° нашел лишь один эндотермический эффект в интервале $366-396^{\circ}$, отвечающий диссоциации моногидрата. Павлович [77] на кривых нагревания манганита на воздухе, в кислороде и в азоте получил по два эндотермических эффекта при 370 и 940° , отвечающих, соответственно, диссоциации моногидрата и диссоциации трехоксида, образовавшейся в итоге первого процесса.

Кули и Перфетти [76] на кривых нагревания манганитов также установили наличие двух эндотермических эффектов: первого, резко выраженного с максимумом при 380° , и второго, размытого с максимумом при 950° . Причина имеющегося здесь около 980° раздвоения эффекта осталась ими невыясненной.

В нашей работе совместно с Т. В. Роде и Г. М. Поповым [34] были проведены термический анализ и рентгеновское исследование природных манганитов различных месторождений. Было показано, что на кривой нагревания природного кристаллического манганита в вакууме после небольшого эндотермического эффекта в начале кривой, отвечающей удалению непрочной связанной воды, имеются два больших эндотермических эффекта, отвечающих: первый — диссоциации моногидрата при $300-370^{\circ}$ с образованием новой α -модификации трехоксида марганца (α -курнакита) и второй — дальнейшей диссоциации около $800-850^{\circ}$ полученной трехоксид с образованием гаусманита. Процесс диссоциации руд манганитового типа — рыхлых и плотных разновидностей манганитов на воздухе оказался более сложным, так как здесь при нагревании на воздухе частично идет процесс окисления получающейся трехоксида кислородом воздуха с образованием пиролюзита или других продуктов. Термические эффекты диссоциации последних появляются в дальнейшем на термограмме, придавая ей таким образом более сложный вид.

Б. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Здесь приводятся результаты проведенного нами дальнейшего изучения физико-химической природы синтетических и природных образцов манганитов и процессов, имеющих место при их термическом разложении. Помимо термического анализа в вакууме и на воздухе было проведено изобарическое обезвоживание образцов в тензодвигателе при давлении 10 мм Hg и изотермическое обезвоживание образцов в присутствии кислорода воздуха и в азоте при различных температурах. Все упомянутые исследования сопровождались рентгеновским исследованием получающихся продуктов.

Данные, полученные в итоге такого детального изучения различных видов манганитов, позволили выяснить как свойства этих соединений, так и характер процессов, имеющих место при их нагревании в различных условиях, а также построить соответствующие диаграммы состав — температура.

1. Термический анализ манганитов

а) *Синтетические манганиты.* Из приведенных выше литературных данных следует, что препараты манганита могут быть синтезированы окислением гидрата закиси или солей закиси марганца молекулярным кислородом или перекисью водорода. Кроме того, нами установлено, что образование манганита имеет место при окислении гидрогаусманитов после длительного выдерживания их под водой.

Нами были проведены опыты по синтезу препаратов манганита этими методами. Физико-химическое исследование показало, что хотя состав препаратов, полученных при применении в качестве окислителя кислорода воздуха, и приближается в некоторых случаях к манганиту, однако по своей физико-химической природе они отвечают не манганиту, а гидрогаусманитовому твердому раствору (см. стр. 57). Применение же в качестве окислителя перекиси водорода дает манганиты. Ряд препаратов был получен нами осаждением аммиаком или едким натром из растворов сульфата закиси марганца, содержавших перекись водорода.

В табл. 12 приведены условия синтеза, а также данные химического, термического и рентгеновского анализов некоторых синтезированных нами и шести природных образцов манганитов.

Синтетические препараты 1/27 и 2/26а были получены осаждением аммиаком, а препарат 3/32а — едким натром. При синтезе препарата 1/27 к раствору было добавлено недостаточное количество аммиака (осаждение не полное), при синтезе 2/26а — избыток его. Количество едкого натра, добавленное при осаждении третьего препарата 3/32а, было тоже недостаточно для полного осаждения марганца. Полученные для первых двух препаратов рентгенограммы отвечали решетке манганита (аналогичные данным табл. 13, графа 4).

Таким образом, манганит был получен как в случае применения избытка, так и в случае применения недостатка щелочи при осаждении. Это согласуется с данными Дюбуа [86], но противоречит утверждению Фейткнехта и Марти [56] об образовании манганита только в случае применения при осаждении недостатка аммиака или едкого натра (при неполном осаждении).

Ход процессов диссоциации различных образцов манганита не одинаков и зависит как от их природы, так и от условия нагревания. Рассмотрим сначала, как идет процесс диссоциации в вакууме и на воздухе искусственных образцов манганита и какова природа образующихся при этом фаз.

На фиг. 23 представлены вакуумные термограммы 1—1 и 2—2 для синтезированных нами препаратов 1/27 и 2/26а. На обеих кривых за первым эндотермическим эффектом разложения моногидрата с образованием α -курнакита при 177—307° и 172—317°, соответственно, следует α -курнакитовый эндотермический эффект диссоциации α -курнакита с образованием α -гаусманита при 462—606° и 482—592°. При дальнейшем нагревании на обеих кривых имеется ясно выраженный перелом (при 912 и 869°, соответственно), указывающий на наличие при этих температурах определенного превращения. Перелом этот, как видно из сопоставления с термограммами для природной и синтетической α - Mn_3O_4 (см., например, кривую 1—1, фиг. 11 и кривые фиг. 12), лежит в области эндотермического эффекта, отвечающего превращению α - Mn_3O_4 в β - Mn_3O_4 . Возможно, что наблюдаемые на термограммах 1—1 и 2—2 (фиг. 23) переломы в ходе кривых также вызваны вышеуказанным превращением, и, таким образом, гаусманит, образующийся при диссоциации α -курнакита в вакууме, является его α -модификацией, образующейся, по видимому, наряду с β - Mn_3O_4 .

Условия синтеза и результаты исследования искусственных и природных образцов манганита (MnO·OH)

№ п/п	№ препа-рата	Происхождение образца; метод синтеза; минералогическое описание; месторождение	Химический состав, %							Эмпирическая формула	Фазовый состав				
			MnO ₂	MnO	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO	MgO		P ₂ O ₅	CO ₂	H ₂ O	по термическому анализу	по рентгено-анализу
1	1/27	Синтетический манганит; получен постепенным добавлением на холоду к 2 л. 2 %-ного раствора сернокислой соли закиси марганца 100 мг 30 %-ной перекиси водорода и аммиака в количестве, недостаточном для полного осаждения марганца (около 50 %). Полученный раствор с осадком нагреет до кипения в течение 1 часа. Осадок отмыт и высушен при 60°. Цвет темнобуро-коричневый	46,01	40,83	—	—	—	—	—	—	—	13,16	MnO _{1,48} ·0,66H ₂ O	Манганит MnO·OH	Манганит MnO·OH
2	2/26a	Синтетический манганит; получен аналогично препарату 1/27, но с добавлением значительного количества аммиака (тройное количество по сравнению с предыдущим). Раствор в течение 1 часа нагреет до кипения. Осадок отмыт и высушен при 60°. Цвет светлобуро-коричневый	45,58	43,42	—	—	—	—	—	—	—	11,00	MnO _{1,46} ·0,54H ₂ O	MnO·OH	MnO·OH
3	3/32a	Синтетический манганит, получен аналогично препарату 1/27, но	48,43	41,14	—	—	—	—	—	—	—	10,44	MnO _{1,49} ·0,51H ₂ O	—	—

Таблица 12 (продолжение)

№ препарата	Источники сырья; метод синтеза; минералогическое описание; месторождение	Химический состав, %								Фазовый состав				
		MnO	MnO	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	P ₂ O ₅	CO ₂	H ₂ O	по термическому анализу	по рентгеноанализу	
4	4/275 Осажден раствором едкого натра в количестве, недостаточном для полного осаждения марганца (около 50 %). Осадок отмыт и высушен при 60°. Цвет буро-коричневый	43,00	44,65	—	—	—	—	—	—	—	12,35	MnO _{3,44} · 0,61H ₂ O	MnO · OH + α-Mn ₂ O ₃	—
5	5/276 Синтетический препарат; получен аналогично препарату α-гидрогаусманита 4/28 (см. табл. 6) осаждением аммиаком при комнатной температуре раствора сернокислой соли закиси марганца, содержащей перекись водорода. После отмывания декамангней осадок выдержан под водой в течение 4 мес., высушен при 60°	47,75	40,55	—	—	—	—	—	—	11,70	MnO _{3,49} · 0,58H ₂ O	MnO · OH	—	
6	6/29 Тонкодисперсный, рыхлый, природный манганит красно-бурого цвета, Кавказ.	42,98	29,89	10,25	1,76	1,93	1,04	0,10	0,74	0,45	11,56	MnO _{3,44} · 0,70H ₂ O	MnO · OH	MnO · OH
7	7/34 Оолитовый манганит красно-бурого цвета; черта бурая, шилом	49,44	32,98	4,32	—	—	—	—	—	0,80	9,00	MnO _{3,45} · 0,48H ₂ O	MnO · OH	MnO · OH + 1 линия пирохланта

Таблица 12 (окончание)

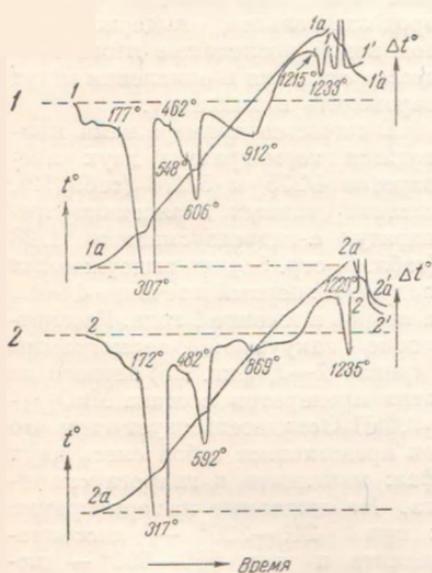
№ пробы	Происхождение образцы; метод синтеза; минералогическое описание, месторождение	Химический состав, %										Фазовый состав						
												Эмпирическая формула	по термическому анализу	по рентгеноанализу				
		MnO ₂	MnO	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	P ₂ O ₅	CO ₂	H ₂ O							
8	8/66	неровный, твердость 2,5—3; Кавказ	46,18	37,21	3,75	—	—	—	—	—	—	—	0,40	11,20	MnO _{1,56} ·0,60H ₂ O	MnO·OH	MnO·OH	
9	9/127	Природный манганит; большая друзда хорошо образованных крупных столбчатых кристаллов с металлическим блеском, на барите. Цвет железно-черный, черта бурая, излом неровный, хрупок, твердость около 4; из Ильфельда, Гарц; из Геологического музея АН СССР (музейный номер 8225)	49,46	38,20	0,67	0,27	—	0,56	0,15	—	—	—	—	—	10,69	MnO _{1,56} ·0,59H ₂ O	MnO·OH	MnO·OH
10	10/130	Природный манганит, аналогичен образцу 9/127; из Ильфельда, Гарц; из Геологического музея АН СССР (музейный номер 5301)	59,60	30,41	0,30	0,33	—	1,40	0,12	0,05	0,18	7,39	—	—	—	MnO _{1,16} ·0,37H ₂ O	MnO·OH + MnO ₂	MnO·OH + двеллинит пиролюзита
11	11/139	Природный манганит; друзда кристаллов; аналогичен образцу 9/127; из Ильменау, Тюрингия; из Геологического музея АН СССР (музейный номер 5311)	68,73	20,85	3,13	0,41	—	0,81	0,03	0,05	0,34	5,95	—	—	—	MnO _{1,73} ·0,30H ₂ O	MnO·OH + MnO ₂	—

Рентгенограммы образцов манганита (MnO·OH) и гроутита

№ п/п	1		2		3		4		5	
	Манганит 9/127 (см. табл. 12)		Манганит 6/29 (см. табл. 12)		Манганит при- родный кристал- лический. Иль- фельд, Гард [19]		Манганит синтетиче- ский [37]		Гроутит природ- ный, Кьюдоюна, Миннесота (США) [131]	
	D	I	D	I	D	I	D	I/I _{max}	D	I
1	—	—	—	—	—	—	—	—	5,36	1
2	—	—	—	—	—	—	—	—	4,17	10
3	—	—	—	—	3,7000	1	—	—	—	—
4	—	—	—	—	—	—	—	—	3,462	1—2
5	3,370	о. сл.	3,393	о. сл.	3,365	10	3,40	1,0	—	—
6	—	—	—	—	3,096	1	—	—	—	—
7	—	—	—	—	2,883	1	—	—	2,798	6
8	2,621	сл.	2,628	сл.	2,616	9	2,63	0,6	2,675	6
9	2,518	о. сл.	2,518	о. сл.	2,506	2	2,53	0,4	2,524	1
10	2,406	ср.	2,406	ср.	2,406	6	2,41	0,8	—	—
11	—	—	—	—	2,359	0,5	—	—	2,369	6
12	—	—	—	—	2,310	0,5	—	—	2,303	5
13	2,399	ср.	2,259	сл.	2,263	7	2,26	0,6	2,210	2
14	—	—	—	—	—	—	—	—	2,008	1
15	2,178	о. сл.	2,178	сл.	2,186	3	—	—	1,959	0,5
16	—	—	—	—	—	—	—	—	1,932	1
17	1,771	ср.	1,771	ср.	1,771	6	1,77	0,8	1,798	0,5
18	—	—	—	—	—	—	—	—	1,763	2
19	—	—	—	—	—	—	—	—	1,732	1
20	1,694	сл.	1,699	о. сл.	1,694	5	—	—	1,692	5
21	1,659	о. сл.	1,661	сл.	1,661	9	1,68	0,7	1,603	4
22	1,628	сл.	1,628	о. сл.	1,629	5	—	—	1,559	0
23	—	—	—	—	—	—	—	—	1,515	3
24	1,492	ср.	1,492	сл.	1,493	5	1,50	0,4	1,465	1
25	—	—	—	—	—	—	—	—	1,448	1
26	—	—	—	—	1,428	1	1,44	0,4	1,435	2
27	1,424	сл.	1,428	о. сл.	1,424	4	1,71	0,4	1,398	1
28	—	—	—	—	1,414	1	1,64	0,2	1,367	0,5—1
29	—	—	—	—	—	—	—	—	1,345	1
30	1,319	сл.	1,321	сл.	1,316	4	—	—	1,304	0,5
31	—	—	—	—	1,287	2	—	—	1,286	1
32	—	—	—	—	1,275	1	—	—	1,281	1
33	1,254	о. о. сл.	—	—	1,257	1	—	—	1,267	1
34	1,241	о. о. сл.	—	—	1,239	2	—	—	1,258	1
35	1,212	о. сл.	—	—	1,208	1	—	—	1,220	1
36	—	—	—	—	—	—	—	—	1,212	1
37	1,174	о. сл.	1,178	о. сл.	1,179	4	—	—	1,202	1
38	1,155	ср.	1,155	о. сл.	1,152	4	—	—	1,153	2
39	1,130	с.	1,134	сл.	1,130	8	—	—	1,134	1—2
40	1,110	о. сл.	—	—	1,109	4	—	—	1,107	1
41	1,095	о. сл.	1,096	о. сл.	1,094	3	—	—	1,086	0,5
42	1,078	о. сл.	1,076	о. сл.	1,076	3	—	—	1,077	0,5
43	—	—	—	—	1,052	1	—	—	1,068	3
44	1,024	ср.	—	—	1,024	8	—	—	—	—
45	1,019	о. сл.	—	—	1,022	2	—	—	—	—
46	1,014	сл.	—	—	—	—	—	—	—	—
47	0,989	о. сл.	—	—	—	—	—	—	—	—

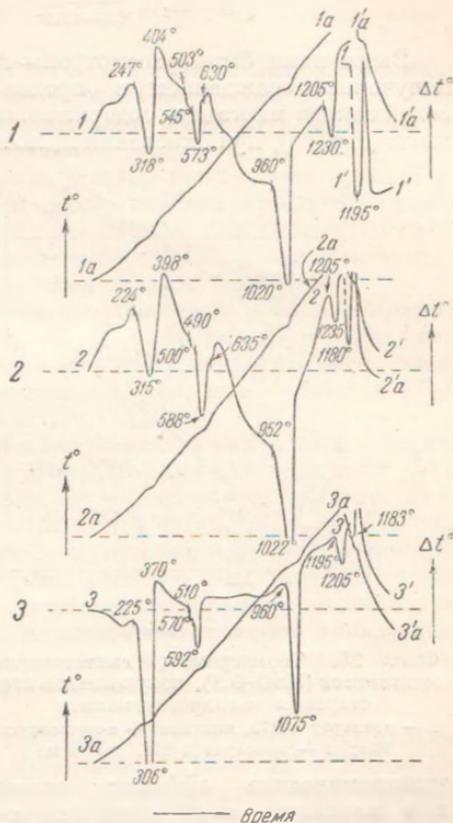
Последний эндотермический эффект на кривых при 1215—1233° и 1220—1235° β-гаусманитовый, на что помимо температур указывает также его обратимость (см. кривые охлаждения 1'—1' и 2'—2', фиг. 23).

На фиг. 24 представлены термограммы 1—1, 2—2 и 3—3, отвечающие вышесказанным синтетическим препаратам манганита 1/27, 2/26а и 3/32а при нагревании их на воздухе. Термограммы эти схожи, так как на всех имеются одни и те же термические эффекты. Эффекты эти отвечают: первый при температурах от 224—247° до 306—318° — диссоциации манганита с образованием α -курнакита. В дальнейшем этот эффект, как отвечающий разложению манганита, будет называться нами манганитовым. Второй эффект носит экзотермический характер; он имеет максимум около 370—404° и отвечает окислению α -курнакита с образованием пиролюзита. Последний при дальнейшем нагревании диссоциирует с образованием β -курнакита, давая третий — пиролюзитовый эффект при температурах, начиная от 490—510° до 573—592°, и четвертый — β -курнакитовый эффект



Фиг. 23. Термограммы синтетических малганитов ($MnO \cdot OH$), нагревание в вакууме

1 — препарат 1/27; 2 — препарат 2/26а



Фиг. 24. Термограммы синтетических манганитов ($MnO \cdot OH$), нагревание на воздухе

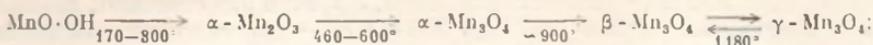
1 — препарат 1/27; 2 — препарат 2/26а; 3 — препарат 3/32а

при температурах, начиная от 952—960° до 1020—1075°. Последний, пятый, эффект при 1195—1225° — β -гаусманитовый. Небольшой перелом при 630—635° на первых двух термограммах отвечает диссоциации не успешного окислиться α -курнакита.

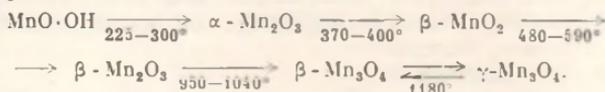
Наличие на рассматриваемых кривых типичных ясно выраженных пиролюзитового и β -курнакитового эффектов, характерных для двуокиси марганца, является доказательством образования последней при окислении.

Таким образом, процессы диссоциации при нагревании синтетических препаратов манганита могут быть представлены схемами:

1) в вакууме:



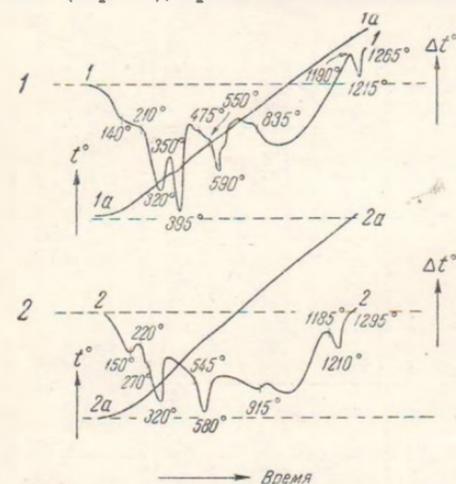
2) на воздухе:



Выше нами были рассмотрены препараты синтетического манганита, полученные осаждением в определенных условиях щелочами растворов солей закиси марганца, содержавших перекись водорода. Как мы видели выше (стр. 60), при окислении щелочных растворов солей закиси марганца

различными окислителями обычно наблюдается образование α - и β -гидрогаусманитовых твердых растворов. Нами также показано, что при продолжительном выдерживании под водой последние в итоге процессов старения и окисления могут переходить в манганит.

В качестве примера нами приводятся термограммы двух препаратов 4/275 и 5/276 (табл. 12), синтезированных аналогично препарату α -гидрогаусманита 1/28 (табл. 6, стр. 53), но выдержанных под водой: первый в течение 4 мес., а второй в течение 1 года. Рассмотрение вакуумной термограммы (кривая 1—1, фиг. 25) первого из этих препаратов состава $\text{MnO}_{1,44} \cdot 0,61\text{H}_2\text{O}$ свидетельствует о том, что он представляет собой смесь двух фаз: манганита и гидрогаусманита. Наблюдаемые на термограмме



Фиг. 25. Термограммы синтетических манганитов ($\text{MnO} \cdot \text{OH}$), полученных в итоге старения α -гидрогаусманита

1 — препарат 4/275, манганит + α -гидрогаусманит; 2 — препарат 5/276, манганит

эндотермические эффекты отвечают: при $210\text{—}320^\circ$ — диссоциации манганита с образованием α -курнакита и при $550\text{—}590^\circ$ — диссоциации последнего с образованием гаусманита. Последний эффект вполне аналогичен наблюдавшемуся на термограмме препарата гидрогаусманита 5/356 (кривая 4—4, фиг. 9). Имеющийся на термограмме при дальнейшем нагревании эндотермический эффект при 835° отвечает переходу α -модификации гаусманита в β -модификацию. Эффект на кривой при $1190\text{—}1215^\circ$ β -гаусманитовый. Таким образом, выдерживание препарата гидрогаусманита под водой в течение 4 мес. привело к дальнейшему окислению и к частичному переходу его в результате старения в манганит.

Сопоставление вакуумной термограммы (кривая 2—2, фиг. 25) препарата 5/276 состава $\text{MnO}_{1,49} \cdot 0,58\text{H}_2\text{O}$, полученного аналогично предыдущему препарату 4/275, но выдержанного под водой в течение 1 года, с термограммой рассмотренного выше образца показывает, что препарат представляет собой уже чистый манганит. На термограмме имеются эффекты: манганитовый (при $220\text{—}320^\circ$), α -курнакитовый (при $545\text{—}580^\circ$), α -гаусманитовый (при 915°) и β -гаусманитовый (при $1185\text{—}1210^\circ$). Таким

образом, выдерживание в течение 8 мес. под водой препарата 4/275 привело к превращению имевшегося в нем гидрогаусманита в манганит, и полученный в конечном итоге препарат 5/276 отвечал чистому манганиту,

б) *Природные манганиты.* В отличие от чистых синтетических препаратов процессы диссоциации и окисления природных образцов манганита зависят от их строения, физической структуры (плотности, дисперсности) и наличия примесей. Так, например, ниже будет показано для образцов манганита одного из кавказских месторождений, что процессы диссоциации образцов оолитового и плотного строения отличаются как от образцов явно кристаллического строения, так и от скрытокристаллических тонкодисперсных образцов.

В табл. 12 приведены данные о составе и свойствах исследованных нами природных манганитов различных типов, описанных нами и Т. В. Роде уже ранее [34, стр. 34—35]. Здесь же приведены результаты их термографического и рентгеновского исследования.

В табл. 13 приведены рентгеновские данные, полученные В. Г. Кузнецовым для природных манганитов: явно кристаллического образца 9/127 (графа 1) и рыхлого 6/29 (графа 2). Данные эти хорошо согласуются с результатами других исследователей [19,37], приведенными в той же таблице, и другими литературными данными [128].

При рентгенографическом исследовании различных образцов природных манганитов, приведенных в табл. 12, В. Г. Кузнецовым [134] были найдены для параметров ромбической решетки манганита следующие колебания в зависимости от происхождения образцов: $a = 8,84—8,87 \text{ \AA}$; $b = 5,23—5,24 \text{ \AA}$; $c = 5,74—5,76 \text{ \AA}$ и $c/a = 0,648$.

На фиг. 26, 27, 28 и 29 представлены записанные в различных условиях термограммы следующих образцов: фиг. 26—рыхлый манганит 6/29, фиг. 27—оолитовый образец 7/34, фиг. 28—плотный 8/66 и фиг. 29—два явно кристаллических образца 9/127 и 10/130 (см. табл. 12, стр. 96).

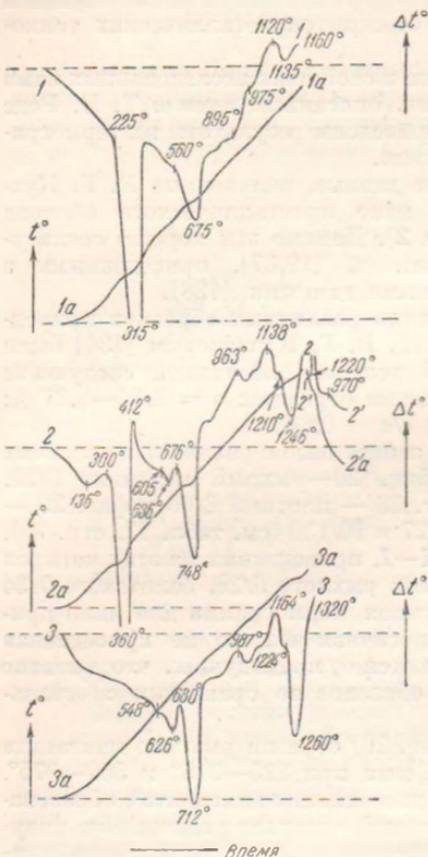
Сопоставление вакуумных кривых 1—1, приведенных на этих четырех фигурах, показывает, что для образцов рыхлого 6/29, оолитового 7/34 и плотного 8/66 они аналогичны. Вакуумная термограмма для явно кристаллического манганита 10/130 и аналогичная ей, но не приведенная здесь термограмма образца 9/127 отличаются от предыдущих, что вызвано различием в ходе диссоциации этих образцов по сравнению с остальными.

На вакуумной термограмме 1—1 (фиг. 26) образца рыхлого манганита 6/29 имеются два эндотермических эффекта при 225—315° и 560—675°. Первый из них, манганитовый, отвечает диссоциации манганита с образованием α -курнакита, а второй, α -курнакитовый, отвечает разложению получившейся α - Mn_2O_3 с образованием наряду с β - Mn_3O_4 также и α -модификации гаусманита. Об этом свидетельствует имеющееся при 895°, как и на вакуумных термограммах синтетических препаратов манганита, резкое изменение (перелом) в ходе кривой, связанное, повидимому, с превращением α -модификации гаусманита в β -модификацию. Помимо указанных эндотермических эффектов на кривой имеются еще перелом в ходе кривой при 975° и экзотермический эффект при 1120°. Природа перелома не ясна, а экзотермический эффект, как это будет показано ниже, отвечает взаимодействию гаусманита с имеющимся в образце кремнеземом. Гаусманитовый эффект на кривой отсутствует ввиду того, что нагревание было проведено ниже 1200°.

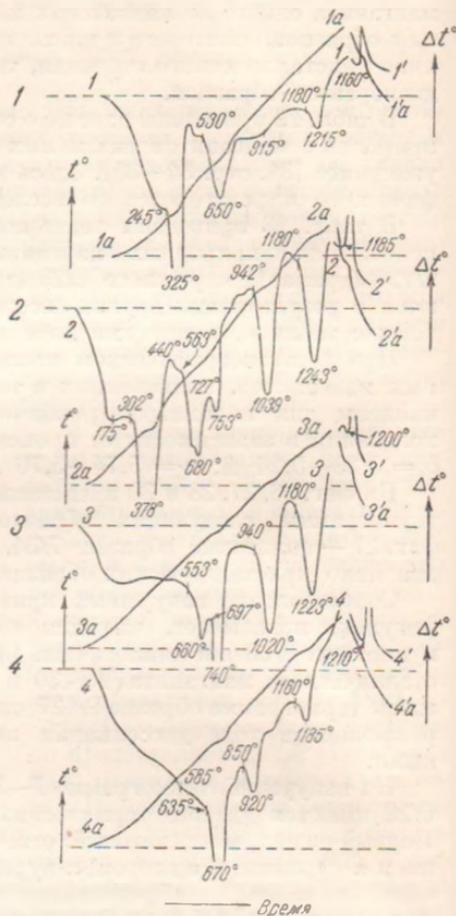
На вакуумных термограммах 1—1 (фиг. 27) и 1—1 (фиг. 28) образцов оолитового и плотного манганитов имеются термические эффекты, аналогичные рассмотренной термограмме рыхлого манганита (1—1, фиг. 26). Наблюдаемые здесь эффекты последовательно отвечают диссоциации манга-

пята и диссоциации α -курнакита, а перелом у $915-920^\circ$ — превращению α - Mn_3O_4 в β - Mn_3O_4 .

Интересно отметить, что на вакуумной термограмме плотного образца (кривая 1—1', фиг. 28) в начале кривой до эффекта диссоциации моногидрата при $270-340^\circ$ имеется еще ясно выраженный эндотермический эффект при $245-260^\circ$, отвечающий удалению воды, заключающейся в образце сверх одной молекулы (0,2 моля воды на 1 моль Mn_2O_3).



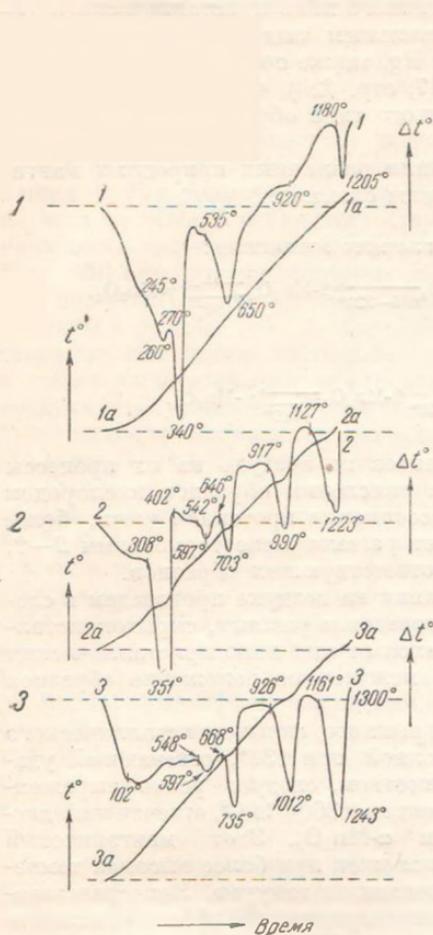
Фиг. 26. Термограммы природного тонкодисперсного, рыхлого манганита. 1 — образец 6/29, нагревание в вакууме; 2 — то же, нагревание на воздухе; 3 — препарат, полученный нагреванием образца 6/29 при 410° , нагревание на воздухе



Фиг. 27. Термограммы природного оолитового манганита. 1 — образец 7/34, нагревание в вакууме; 2 — то же, нагревание на воздухе; 3 — препарат, полученный нагреванием образца 7/34 при 410° в течение 30 мин., нагревание на воздухе; 4 — то же, в течение 10 мин., нагревание в вакууме

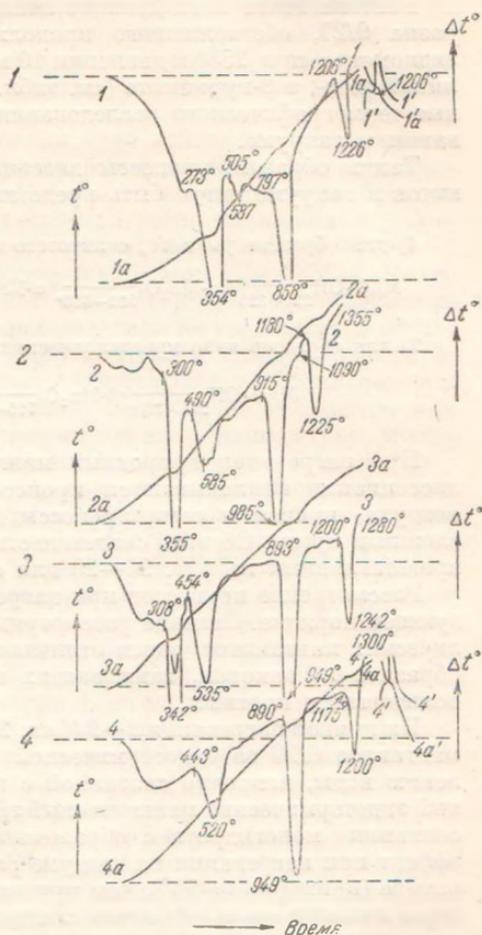
На термограммах последних двух образцов отсутствуют экзотермические эффекты, наблюдаемые на предыдущей кривой около 1120° и связанные с наличием в образце 6/29 10,25% кремнезема. В этих образцах химическим анализом обнаружено всего лишь 4,32 и 3,75% кремнезема. Гаусманитовые же эффекты полиморфного превращения β - Mn_3O_4 в γ - Mn_3O_4 ясно выражены на обеих описываемых термограммах.

В отличие от вакуумных кривых рыхлого, оолитового и плотного образцов, на вакуумной кривой 1—1 (фиг. 29) явно кристаллического манганита 10/130 помимо манганитового эффекта при 273—354° имеется резко выраженный эндотермический эффект, но не в области α -курнаки-



Фиг. 28. Термограммы природного плотного манганита

1 — образец 8/66, нагревание на воздухе; 2 — то же, нагревание на воздухе; 3 — препарат, полученный нагреванием образца 8/66 при 410°



Фиг. 29. Термограммы природного крупнокристаллического манганита

1 — образец 10/130, нагревание в вакууме; 2 — образец 9/127, нагревание на воздухе; 3 — образец 10/130, нагревание на воздухе; 4 — препарат, полученный нагреванием образца 10/130 при 410°, нагревание на воздухе

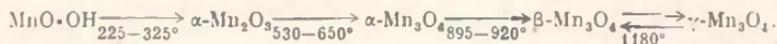
тового эффекта, как на предыдущих кривых, а при значительно более высокой температуре 797—858°. Этот эффект не может отвечать диссоциации α -курнакита, так как его температура для этого слишком высока. Он отвечает диссоциации β -курнакита, имеющей место как раз в этой области температур. Таким образом, в итоге термографического анализа в вакууме можно считать установленным, что при диссоциации явно кристаллических образцов манганита образуется не α -курнакит, как в предыдущих случаях, а его более устойчивая β -модификация.

Небольшой эндотермический эффект при 505—587°, расположенный между двумя указанными эндотермическими эффектами, отвечает разложению примеси пиролюзита, имевшейся, как показывает рентгеноанализ, в исходном образце.

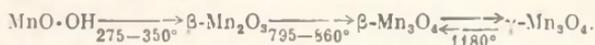
Рентгеновское исследование аналогичного явно кристаллического образца 9/27, обезвоженного продолжительным выдерживанием в тензодвиометре при 255° и давлении 10 мм Hg, также показало наличие в нем лишь не α -, а β -курнакита (см. табл. 17, стр. 120), что подтверждает данные термографического исследования этого типа образцов при их нагревании в вакууме.

Таким образом, процессы диссоциации различных природных манганитов в вакууме могут быть представлены схемами:

- 1) для образцов рыхлого, оолитового и плотного манганитов:



- 2) для образцов явно кристаллических:



При нагревании природных манганитов на воздухе на их процессы диссоциации накладываются процессы окисления образцов кислородом воздуха, причем и сами процессы диссоциации протекают иным, более сложным путем. Об этом свидетельствует рассмотрение термограмм 2—2, представленных на фиг. 26—29 соответствующих образцов.

Рассмотрение процессов при нагревании на воздухе произведем в следующем порядке. Сначала рассмотрим поведение рыхлых, скрытокристаллических манганитов, затем отличающихся от них явно кристаллических образцов и, наконец, занимающих промежуточное положение образцов оолитовых и плотных.

На кривой нагревания 2—2 (фиг. 26) рыхлого, скрытокристаллического манганита 6/29 за эндотермической волной при 136°, отвечающей удалению воды, непрочной связанной с веществом, следует резко выраженный эндотермический манганитовый эффект при 300—360°, отвечающий диссоциации моногидрата с образованием $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$. Этот манганитовый эффект при нагревании на воздухе расположен при более высокой температуре (примерно на 75°), чем при нагревании в вакууме. Непосредственно за манганитовым эффектом следует экзотермический эффект окисления получившейся $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$ с максимумом при 412°. Такое окисление при нагревании на воздухе синтетических препаратов манганита, как мы видели выше, протекает полностью с образованием двуокиси марганца. При нагревании же природных образцов это окисление протекает только частично, причем образуется не пиролюзит, как в случае синтетических образцов, а α -курнакитовый твердый раствор, т. е. раствор кислорода в $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$, как свидетельствуют химический и рентгеновский анализы этого образца, выдержанного при 350° на воздухе и при 400° в азоте (см. табл. 17, препараты 4 и 14). Это подтверждается также и сравнительно небольшой величиной эндотермического эффекта при 605—636°, следующего за экзотермическим эффектом окисления и вызванного, как показывают химический анализ и дальнейший ход рассматриваемой термограммы, разложением образовавшегося α -курнакитового твердого раствора до α -курнакита. Далее на рассматриваемой термограмме следует резко выраженный α -курнакитовый эндотермический эффект при 676—748°, подтверждающий наличие в образце α -курнакита. Затем следуют два экзотермических эф-

фекта с максимумами при 963 и 1138°, аналогичные вакуумной термограмме этого образца (кривая 1—1, фиг. 26). Последний эффект на термограмме гаусманитовой.

Таким образом, образцы природного рыхлого, как и синтетического манганитов при нагревании в вакууме дают α -курнакит. При нагревании же на воздухе они ведут себя различно: первые, претерпевая диссоциацию, окисляются, давая α -курнакитовый твердый раствор; вторые — при нагревании в аналогичных условиях окисляются полностью с образованием двуокиси марганца.

Как уже было показано, диссоциация явно кристаллического манганита в вакууме идет с образованием не α -, а β -курнакита. Это же наблюдается и при термическом разложении явно кристаллических образцов на воздухе. Об этом свидетельствуют наличие резко выраженных β -курнакитовых эндотермических эффектов на кривых нагревания 2—2 и 3—3 (фиг. 29) явно кристаллических образцов 9/127 при 915—985° и 10/130 при 893—949° в отсутствие α -курнакитовых эффектов. Эндотермические эффекты при 490—585° и 454—535°, наблюдаемые на указанных кривых, отвечают выделению кислорода из β -курнакитового твердого раствора, а также из пиролюзита, образовавшегося в итоге окисления кислородом воздуха продуктов диссоциации манганита. Содержание кислорода, как будет видно из приводимой ниже диаграммы состав — температура, может доходить в таких образцах до состава $MnO_{1,64}$.

Таким образом, при нагревании на воздухе явно кристаллических образцов манганитов (образец 9/127, кривая 2—2 и образец 10/130, кривая 3—3, фиг. 29) на их термограммах наблюдаются следующие эффекты. Сначала имеется резко выраженный манганитовый эффект, отвечающий разложению моногидрата при температурах от 300 до 355°, при этом образуется β -модификация курнакита, которая окисляется до β -курнакитового твердого раствора и, частично, до пиролюзита, как показывает рентгенограмма, снятая с образца 9/127, выдержанного при 410° (см. табл. 17, препарат 6). Эффект окисления замаскирован здесь окончанием эффекта разложения моногидрата. Затем следует эндотермический эффект разложения β -курнакитового твердого раствора при 490—585° и частично образовавшегося пиролюзита при 454—535°. Эффект разложения β -курнакитового твердого раствора до β -курнакита по своим температурам очень близко подходит к пиролюзитовому эффекту. Кроме того, как β -курнакитовый твердый раствор, так и пиролюзит, разлагаясь, дают β -курнакит, характеризующийся в дальнейшем β -курнакитовым эффектом. Поэтому при решении вопроса относительно того, которая из этих двух фаз появляется при окислении β -курнакита, образовавшегося после разложения моногидрата, необходимо обратиться к рентгенограмме. В данном случае рентгенограмма образца 9/127, прогретого при 410°, показала наличие обеих фаз, т. е. β - Mn_2O_3 и β - MnO_2 (табл. 17, препарат 6). Следующий эффект на термограммах β -курнакитовый при 915—985° и при 893—949°. Последний эффект на них β -гаусманитовый.

Сопоставление аналогичных термограмм, полученных при нагревании на воздухе оолитового и плотного образцов (кривые 2—2, фиг. 27 и 28), с только что описанными термограммами явно кристаллических манганитов (кривые 2—2 и 3—3, фиг. 29), а также с термограммами для рыхлых образцов (кривая 2—2, фиг. 26) показывает, что они отличаются как от тех, так и от других. Наряду с эндотермическими эффектами диссоциации α -курнакитового твердого раствора (при 563—680° и 542—597°) и α -курнакита (при 727—753° и 646—703°), следующими непосредственно за манганитовым эффектом, на них имеются еще резко выраженные эндотермические эффекты в области температур диссоциации β -курнакита

(при 942—1039° и 917—990°). Последние эффекты совпадают с наблюдаемыми при нагревании явно кристаллические образцов.

Таким образом, при нагревании природных манганитов на воздухе наблюдаются три различных по характеру процесса диссоциации случая и, в соответствии с этим, три вида термограмм манганитов. К первому виду относятся рыхлые манганиты (например, образец 6/29, фиг. 26). Они при диссоциации моногидрата дают α -курнакит, который окисляется затем до α -курнакитового твердого раствора; последний диссоциирует при дальнейшем нагревании снова до α -курнакита, разлагающегося затем обычным путем, давая α -курнакитовый и β -гаусманитовый эффекты на термограмме.

Ко второму виду относятся явно кристаллические манганиты (например, образцы 9/127 и 10/130, фиг. 29). При диссоциации моногидрата они дают β -курнакит, который окисляется затем до β -курнакитового твердого раствора или частично до пиролюзита; последние затем диссоциируют снова до β -курнакита, разлагающегося в дальнейшем обычным для него путем, давая β -курнакитовый и β -гаусманитовый эффекты.

К третьему виду относятся оолитовые и плотные манганиты (например, оолитовый образец 7/34, фиг. 27 и плотный 8/66, фиг. 28). Их термограммы наиболее сложны. Здесь при диссоциации моногидрата образуется смесь обеих модификаций курнакита, т. е. α - и β - Mn_2O_3 , которые сначала окисляются до соответствующих твердых растворов, затем выделяют поглощенный избыточный кислород и при дальнейшем нагревании разлагаются: сначала α -модификация, давая α -курнакитовый эффект около 650—740°, а затем β -модификация, давая β -курнакитовый эффект около 920—940°.

Кривая нагревания природного манганита с тремя эндотермическими эффектами в интервалах температур 300—400°, 700—730° и 940—1000°, приведенная П. Ф. Андрущенко [135], вполне аналогична рассмотренным выше типичным кривым нагревания на воздухе образцов оолитового и плотного манганитов. Автор, ссылаясь на Г. М. Попова (литературная ссылка не приведена), считает, что второй из указанных эффектов отвечает превращению σ -курнакита в β -курнакит. Как ясно из изложенного, эффект этот на самом деле отвечает диссоциации α -курнакита с образованием гаусманита, а не превращению его в β -курнакит.

Для подтверждения правильности толкования физико-химической природы фаз, образующихся в итоге диссоциации различных типов манганитов при нагревании их на воздухе, образцы их были нагреты на воздухе до 410° внесенным в заранее нагретую до этой температуры печь и выдержаны при этой температуре в течение 30 мин. и 30 час.

В табл. 14 приведены состав и данные рентгеновского исследования трех образцов манганитов различного типа, полученных в итоге нагревания указанным выше способом.

Как видно из приведенных данных, состав препарата 6/29, полученного в результате 30-минутного нагревания рыхлого манганита, отвечает формуле $MnO_{1,56}$. На его рентгенограмме нет линий. На термограмме этого препарата, прогретого при 410° в течение 30 мин. (кривая 3—3, фиг. 26), отсутствует, как и следовало ожидать, эффект диссоциации манганита. В начале на ней имеется небольшой эндотермический эффект при 548—626°, а затем резко выраженный эндотермический эффект при 680—712°. Эффекты эти, как и следующие за ними экзотермические эффекты при 987 и 1164°, совершенно аналогичны наблюдавшимся на кривой нагревания 2—2 (фиг. 26) того же препарата на воздухе. Отсутствие на обеих термограммах ясно выраженного эффекта диссоциации β -курнакита, который должен был бы появиться, если бы первый из эндотермических

Результаты исследования препаратов, полученных термической обработкой природных манганитов при 410°

№ препарата	Начальная обработка	Характеристика образцов манганитов (см. табл. 12)	Продолжительность нагревания при 410°	Атомы кислорода на 1 атом марганца	Фазовый состав	
					по термическому анализу	по рентгеноанализу
1	6/29	Рыхлый манганит красно-бурого цвета	30 мин.	1,56	α-Курнакитовый твердый раствор	Нет линий
2	6/29	То же	30 час.	1,65	То же	α-Mn ₂ O ₃ , линии размыты
3	7/34	Оолитовый манганит	10 мин.	1,56	α-Курнакитовый твердый раствор + β-Mn ₂ O ₃	Нет линий
4	7/34	То же	30 мин.	1,64	То же	α-Mn ₂ O ₃ , линии размыты
5	7/34	»	30 час.	1,66	»	α-Mn ₂ O ₃
6	8/66	Плотный манганит	30 мин.	1,58	»	Нет линий
7	8/66	То же	30 час.	1,64	»	То же

эффектов на термограмме 3—3 при 548—626° отвечал диссоциации пиролюзита, а также отсутствие линий последнего на рентгенограмме подтверждают правильность нашего предположения о том, что избыток кислорода сверх состава MnO_{1,5} в образце, нагретом до 410°, содержится в виде α-курнакитового твердого раствора.

Таким образом, можно считать что первый из эндотермических эффектов при 548—626° (кривая 3—3, фиг. 26) действительно отвечает разложению α-курнакитового твердого раствора, второй же эффект при 680—712° отвечает разложению α-курнакита, образовавшегося в результате диссоциации указанного твердого раствора. Наличие последнего помимо типичного эндотермического эффекта на термограммах подтверждает и появление его линий на рентгенограммах того же образца, прогретого при 410° в течение 30 час.

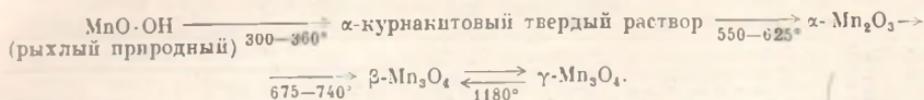
При образовании α-курнакитового твердого раствора на рентгенограмме не происходит заметного смещения линий, и рентгеновская структура последнего и α-курнакита одинаковы.

Общее содержание кислорода в α-курнакитовом твердом растворе после его 30-часового нагревания дошло до значения, отвечающего формуле MnO_{1,65} (табл. 14, преп. 2).

В итоге можно сказать, что образцы природного рыхлого манганита как при нагревании в вакууме, так и при нагревании на воздухе диссоциируют с образованием α-курнакита. В последнем случае процесс осложняется образованием α-курнакитового твердого раствора, который при дальнейшем нагревании разлагается, давая на термограмме дополнительный эндотермический эффект.

Таким образом, как уже было упомянуто, в отличие от синтетических препаратов, окисляющихся при нагревании на воздухе до β-MnO₂, образцы природного рыхлого манганита при таком же нагревании окисляются с образованием α-курнакитового твердого раствора. Процессы,

имеющие место при диссоциации последних на воздухе, могут быть представлены следующей схемой:



Выше было сделано предположение, что экзотермический эффект при $1120-1164^\circ$, наблюдаемый на всех кривых нагревания образца манганита 6/29, связан с взаимодействием при этих температурах кремнезема (содержавшегося в образце в количестве 10,25%) с гаусманитом, образующимся в результате диссоциации. Для подтверждения этого предположения нами была приготовлена смесь из синтетического манганита 1/27 (табл. 12, стр. 95), термограмма которого дана на фиг. 24 (кривая 1—1), и 50% активного силикагеля. На термограмме 1—1 (фиг. 30) силикагеля пмечются: эндотермический эффект удаления воды при $118-150^\circ$ и экзотермический эффект при $1223-1285^\circ$, отвечающий, как это было найдено Ф. И. Васениным [136] и Д. С. Белянкиным и К. М. Феодотьевым [137], кристаллизации кристобалита. На термограмме 2—2 (фиг. 30) смеси силикагеля и препарата 1/27 помимо эффектов, типичных для манганита (ср. с кривой 1—1 фиг. 24), имеется еще дополнительный ясно выраженный экзотермический эффект при 1160° , по своему характеру и положению отвечающий эффекту, наблюдаемому у природного образца.

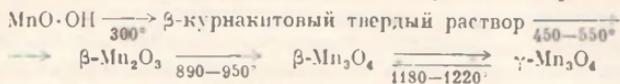
Таким образом, появление указанного экзотермического эффекта на термограмме смеси, не пмевшегося ни на термограмме манганита, ни на термограмме кремнезема, показывает правильность нашего предположения относительно того, что природа этого эффекта объясняется взаимодействием кремнезема с образовавшимся гаусманитом.

Переходя к рассмотрению природы фаз, образующихся при диссоциации на воздухе образцов явно кристаллического манганита, приведем термограмму 4—4 (фиг. 29), отвечающую препарату состава $\text{MnO}_{1,65}$, полученному нагреванием манганита 10/130 в течение 30 мин. на воздухе при 410° . На термограмме, как и следовало ожидать, исчез эффект разложения моногидрата и имеются все остальные эндотермические эффекты, что и на термограмме 3—3 (фиг. 29) нагревания того же манганита на воздухе, а именно: эффект разложения β -курнакитового твердого раствора (при $443-520^\circ$), β -курнакитовый (при $890-949^\circ$) и β -гаусманитовый (при $1175-1200^\circ$).

Таким образом, при диссоциации явно кристаллических образцов манганита процесс идет с образованием $\beta\text{-Mn}_2\text{O}_3$. Это подтверждается также рентгеновским исследованием пробы манганита 9/127, выдержанной продолжительное время в вакууме при 255° с постепенным удалением

выделяющейся при разложении манганита воды (см. табл. 17, преп. 12), давшей при рентгенографическом исследовании линии β -курнакита и β -гаусманита.

Схема диссоциации исследованных кристаллических образцов манганита на воздухе может быть представлена следующим образом:



Перейдем к рассмотрению природы фаз, образующихся при диссоциации на воздухе образцов оолитового и плотного манганитов. Как мы видели выше, на кривой нагревания 2—2 (фиг. 27) оолитового манганита 7/34 на воздухе за эндотермическим манганитовым эффектом (при 302—378°) следуют два эндотермических эффекта (при 563—680° и 727—753°), аналогичных таковым на термограмме 2—2 (фиг. 26), полученной в тех же условиях для рыхлого манганита 6/29. И здесь первый из последних двух эффектов отвечает разложению α -курнакитового твердого раствора, получающегося в результате окисления α -Mn₂O₃. Второй эффект отвечает диссоциации образовавшейся α -Mn₂O₃. Однако на рассматриваемой термограмме 2—2 (фиг. 27) для оолитового манганита наряду с предыдущими имеется еще один резко выраженный эффект при 942—1039°, по своему положению отвечающий диссоциации β -курнакита и аналогичный наблюдаемому на кривых нагревания явно кристаллических образцов (см. кривые 2—2 и 3—3, фиг. 29).

На термограмме 3—3 (фиг. 27) препарата 7/34 (табл. 14, преп. 4) состава MnO_{1.64}, полученного быстрым нагреванием того же образца до 410° в течение 30 мин., отсутствует манганитовый эффект, а эффект диссоциации α -курнакитового твердого раствора при 553—660° здесь выражен слабее, чем на предыдущей термограмме 2—2. Это указывает на то, что количество β -курнакитового твердого раствора, образовавшегося при быстром нагревании, меньше, чем тогда, когда процесс диссоциации ведется с обычной, выбранной нами скоростью для кривых нагревания (7—8° в 1 мин.). Образец, будучи поставлен в печь, уже предварительно нагретую до 410°, прошел интервал температур диссоциации манганита (302—378°) со значительно большей скоростью и не успел поэтому окислиться в той же степени, как при обычном нагревании по термограмме 2—2. И здесь на термограмме 3—3, как и на термограмме 2—2 (фиг. 27), записанной на воздухе, имеется ясно выраженный эндотермический эффект при 940—1020°, по положению своему отвечающий диссоциации β -курнакита. Рентгенограмма же образца как после 30-минутного, так и после 30-часового выдерживания при 410° дала лишь одну линию α -курнакита.

Опыт показывает, что количество α -курнакитового твердого раствора, образующегося при нагревании на воздухе различных природных образцов манганита, и пропорциональная этому количеству величина площади эффекта его разложения зависят, с одной стороны, от физико-химической природы образцов и, с другой, — от той скорости, с которой образец проходит область температур, при которых протекает процесс диссоциации манганита. Чем быстрее ведется нагревание образца в этой области температур, тем меньше окисляется α -Mn₂O₃. При дальнейшем нагревании при более высокой температуре образовавшийся α -курнакитовый твердый раствор продолжает сравнительно медленно окисляться кислородом воздуха.

Высказанное положение подтверждается вакуумной термограммой 4—4 (фиг. 27) препарата 7/34 состава MnO_{1.56} (табл. 14, преп. 3), полученного при еще более быстром (в течение 10 мин.) нагревании манганита 7/34 до 410°. Разложению α -курнакитового твердого раствора небольшой

концентрации (0,06 атомов кислорода сверх состава $MnO_{1,5}$) отвечает на термограмме небольшой перелом при 585° , за которым уже следуют α - и β -курнакитовые эндотермические эффекты. На рентгенограмме препарата 7/34, нагревавшегося при 410° в течение 10 мин., не было линий, что указывает на аморфность и весьма тонкодисперсную структуру продуктов, образовавшихся в результате диссоциации манганита.

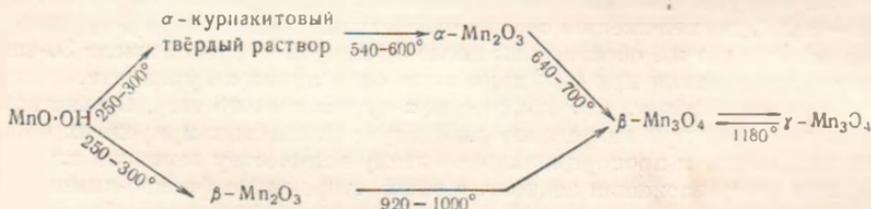
К рассмотрению наблюдаемых здесь соотношений мы еще вернемся при рассмотрении диаграмм состав — температура для манганитов.

Наличие наряду с α -курнакитовым и отвечающим α -курнакитовому твердому раствору эффектами также и β -курнакитового эффекта на кривых нагревания на воздухе оолитового манганита (кривая 2—2, фиг. 27) и препарата, полученного из него нагреванием (кривая 3—3, фиг. 27), заставляет принять, что процесс диссоциации оолитового манганита на воздухе идет с образованием как α -, так и β -модификаций курнакита. Этим процесс диссоциации его на воздухе отличается от диссоциации в вакууме, идущей, как мы видели (см. кривую 1—1, фиг. 27), с образованием лишь одного α -курнакита. Этим образцы оолитового манганита отличаются также и от образцов рыхлого манганита, образующих при нагревании как в вакууме, так и на воздухе одну лишь α -модификацию курнакита.

Такой же характер процесса диссоциации наблюдается и при нагревании на воздухе образца плотного манганита 8/66.

Сравнительно небольшая величина площадей эндотермических эффектов, отвечающих диссоциации α -курнакитовых твердых растворов при 542 — 597° и 548 — 597° на термограммах 2—2 и 3—3 (фиг. 28) при нагревании исходного образца и препарата 8/66 (табл. 14, преп. 6) состава $MnO_{1,58}$, полученного из него нагреванием при 410° на воздухе, свидетельствуют о сравнительно слабо идущем процессе окисления получающейся α - Mn_2O_3 с образованием α -курнакитового твердого раствора. После 30-часового нагревания содержание кислорода в нем достигло значения $MnO_{1,61}$ (табл. 14, преп. 7). Наличие на обеих упомянутых термограммах наряду с эффектами диссоциации α -курнакита (при 646 — 703° и 668 — 735°) также и эффектов при 917 — 990° и 926 — 1012° , по своему положению отвечающих диссоциации β -курнакита, указывает на образование последнего наряду с α -курнакитом при диссоциации моногидрата.

Таким образом, процессы диссоциации оолитового 7/34 и плотного 8/66 манганитов на воздухе идентичны и могут быть представлены следующей схемой:



Изложенные заключения о природе процессов, наблюдаемых при диссоциации манганитов различных типов, и о физико-химической природе образующихся при этом фаз подтверждаются также данными химического и рентгеновского анализов препаратов, получающихся при нагревании этих манганитов до различных температур (см. табл. 15 и 17, стр. 111 и 120—121).

Приведенный в табл. 14 (стр. 107) химический состав препаратов, полученных после нагревания манганитов в течение 30 мин. при 410° , колеблется в пределах от $MnO_{1,58}$ до $MnO_{1,64}$. Из них только образец 7/34 (табл. 14, преп. 4) имеет на рентгенограмме размытые линии

α -курнакита. Два остальных образца на рентгенограммах линий не дали. Препараты, получившиеся при нагревании тех же образцов при 410° в течение 30 часов, оказались более окисленными, и состав их колебался в пределах от $MnO_{1.64}$ до $MnO_{1.66}$. Нагревание это вызвало появление линий α -курнакита у препарата, полученного нагреванием образца 6/29 (табл. 14, преп. 2); препарат же, полученный даже после 30-часового нагревания плотного манганита 8/66 (табл. 14, преп. 7), оставался рентгеноаморфным. Отсутствие линий β -курнакита на рентгенограммах препаратов, полученных в результате нагревания образцов оолитового (7/34) и плотного (8/66) манганитов, у которых наличие этой фазы было установлено термографически, объясняется аморфностью и весьма большой степенью дисперсности образовавшегося β -курнакита.

Таблица 15

Результаты исследования препаратов, полученных при термической обработке природных манганитов при различных температурах

№ п/п	№ препарата	Характеристика	Температура нагревания, $^\circ C$	Атомы кислорода на 1 атом марганца		Фазовый состав по рентгеноанализу	Примечание
				в начальном образце	после нагревания		
1	1/51	Образец рыхлого манганита, аналогичен образцу 6/29 (см. табл. 12)	486	1,503	1,72	α - $Mn_2O_3 + \beta$ - Mn_2O_3	Нагрев на воздухе
2	2/51	То же	694	1,503	1,55	α - $Mn_2O_3 + \beta$ - Mn_2O_3	То же
3	3/51	»	1072	1,503	1,50	β - $Mn_2O_3 + Mn_3O_4$	»
4	4/51	»	414	1,503	1,54	α - Mn_2O_3	Нагрев в вакууме
5	5/51	»	1034	1,503	1,37	Mn_3O_4	То же
6	6/29	Образец рыхлого манганита 6/29 (см. табл. 12)	724	1,54	1,38	Mn_3O_4	»
7	7/29	То же	1060	1,54	1,33	Mn_3O_4	»
8	8/34	Образец оолитового манганита 7/34 (см. табл. 12)	782	1,58	1,51	β - Mn_2O_3	Нагрев на воздухе
9	9/34	То же	1158	1,58	1,43	$Mn_3O_4 + \beta$ - Mn_2O_3	То же
10	10/139	Образец окисленного манганита 11/139 (см. табл. 12)	1072	1,73	1,36	Mn_3O_4	Нагрев в вакууме

В табл. 15 приведены данные химического и рентгеновского анализов для препаратов, полученных нами, Т. В. Роде и Г. М. Поповым [34, стр. 45] при нагревании манганитов со скоростью $7-8^\circ$ в 1 мин. до определенной температуры. Сюда же включены некоторые данные, полученные нами в дальнейшем. Рентгенограмма препарата 1/51 (табл. 15) из рыхлого манганита, нагретого до 486° , имевшего состав $MnO_{1.72}$, показала наличие смеси двух фаз: α -курнакита и пролюзита.

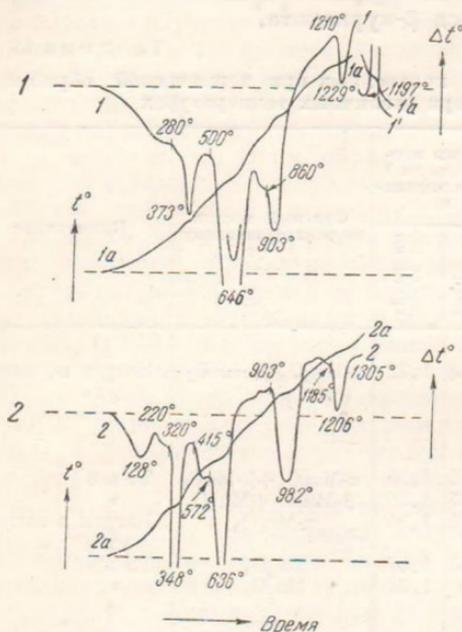
Сопоставление этих данных с приведенными выше для образца 6/29, прогретого при 410° (табл. 14, преп. 1 и 2), показывает, что повышение температуры нагревания до 486° привело к появлению на рентгенограмме линий двуокиси марганца наряду с линиями α -курнакита; это указывает, что α -курнакитовый твердый раствор, образующийся в начале при окислении, при даль-

нейшем окислении может переходить в двуокись марганца. Превращение это может быть осуществлено и при более низкой температуре, например при 400°, при весьма длительном нагревании препарата. Более высокий нагрев того же образца до 694° дал препарат состава $MnO_{1.55}$ (препарат 2/51) с рентгенограммой, отвечающей смеси тех же двух фаз: α -курнакита и β -модификации двуокиси марганца, образовавшейся в результате окисления, но не успевшей еще полностью разложиться.

При более высоком нагреве того же образца до 1072° (табл. 15, преп. 3/51), т. е. до температуры, лежащей выше интервала разложения как α -курнакита, так и пиролюзита, мы наблюдаем на рентгенограмме исчезновение линий этих двух фаз и появление линий гаусманита и еще не успевшего полностью разложиться β -курнакита, который образовался в образце при разложении имевшегося в нем пиролюзита.

Появление на рентгенограммах указанного образца по мере его нагревания сначала α -, а затем β -курнакита привело нас в одной из предыдущих работ [34] к заключению о том, что здесь α -курнакит непосредственно переходит в β -курнакит. Детальное исследование процессов разложения манганитов, приводимое в настоящей работе, показало, что α -курнакит, как и β -курнакит, может переходить непосредственно в гаусманит. Появление на рентгенограммах линий β -курнакита наблюдалось в тех случаях, когда окисление манганита доходило, хотя бы частично, до пиролюзита, который, разлагаясь, дает β -курнакит, отмечаемый на термограммах β -курнакитовым эффектом и на рентгенограммах — характерным комплексом линий. Это подтверждается также тем, что при нагревании рыхлых манганитов

(6/29 и 1/51) в вакууме (см. табл. 15) ни пиролюзита, ни образующегося из него β -курнакита ни при каких температурах обнаружено не было. При нагревании оолитового образца 7/34 образуются, как было показано выше, обе модификации курнакита: α - и β - Mn_2O_3 . При нагревании этого образца до 782° (табл. 15, преп. 8/34), т. е. выше температуры разложения α -курнакита и ниже температуры разложения β -курнакита, на его рентгенограмме мы видим только линии β - Mn_2O_3 , которые не исчезают полностью даже после нагревания образца до 1158° (табл. 15, преп. 9/34). Отсутствие линий гаусманита на рентгенограмме препарата, прогретого до 782°, которые должны были бы появиться в результате разложения α -курнакита, объясняется аморфностью и большой дисперсностью образовавшегося из него гаусманита. Интересно отметить рентгенограмму образца 6/29, прогретого в вакууме до 724° (табл. 15, преп. 6/29), которая дала только линии чистого гаусманита при такой



Фиг. 31. Термограммы частично окисленного природного крупнокристаллического манганита

1 — образец 11/139, манганит + пиролюзит, нагревание в вакууме; 2 — то же, нагревание на воздухе

(6/29 и 1/51) в вакууме (см. табл. 15) ни пиролюзита, ни образующегося из него β -курнакита ни при каких температурах обнаружено не было.

При нагревании оолитового образца 7/34 образуются, как было показано выше, обе модификации курнакита: α - и β - Mn_2O_3 . При нагревании этого образца до 782° (табл. 15, преп. 8/34), т. е. выше температуры разложения α -курнакита и ниже температуры разложения β -курнакита, на его рентгенограмме мы видим только линии β - Mn_2O_3 , которые не исчезают полностью даже после нагревания образца до 1158° (табл. 15, преп. 9/34). Отсутствие линий гаусманита на рентгенограмме препарата, прогретого до 782°, которые должны были бы появиться в результате разложения α -курнакита, объясняется аморфностью и большой дисперсностью образовавшегося из него гаусманита. Интересно отметить рентгенограмму образца 6/29, прогретого в вакууме до 724° (табл. 15, преп. 6/29), которая дала только линии чистого гаусманита при такой

низкой температуре, как 724° . Это свидетельствует о том, что гаусманит произошел непосредственно из α -курнакита, разлагающегося ниже данной температуры. Одни только линии гаусманита дали также препараты 5/51 и 7/29 (табл. 15), полученные нагреванием рыхлых манганитов в вакууме до 1034 и 1060° . Составы этих препаратов отвечали $MnO_{1,37}$ и $MnO_{1,33}$, соответственно.

Природные образцы манганитов уже при обычной температуре в природных условиях способны окисляться кислородом воздуха с образованием в конечном счете двуокиси марганца. Этот процесс весьма наглядно можно проследить на примере окисления рыхлых манганитовых руд Кавказского месторождения, которые у выходов на поверхность обычно превращаются в рыхлые образования пиролюзита. Процесс этот сопровождается резким изменением цвета этих руд из бурого в черный. Аналогичное окисление имеет место и у явно кристаллических образцов манганита, причем превращение это совпадает здесь с сохранением облика и внешней формы кристаллов. Некоторые музейные образцы, полученные нами под названием манганитов (например, табл. 18, образец 3/213, стр. 158), на самом деле оказались частично, а иногда и полностью перешедшими в пиролюзит.

В качестве примера нами приводится вакуумная термограмма $I-I$ образца манганита 11/139 (табл. 12) состава $MnO_{1,73} \cdot 0,30H_2O$, представленная на фиг. 31. В начале на кривой имеется небольшой манганитовый эффект при $280-373^{\circ}$. Вместо слабо выраженного второго, пиролюзитового эффекта, наблюдающегося на кривой нагревания образца манганита 10/130 (кривая $I-I$, фиг. 29), здесь имеется резко выраженный пиролюзитовый эффект при $500-646^{\circ}$. Остальные наблюдаемые на кривой эффекты аналогичны таковым для рассмотренных выше кристаллических образцов. Термограмма $2-2$ на фиг. 31 отвечает кривой нагревания того же образца на воздухе. Здесь наблюдаются те же эффекты, что и при нагревании в вакууме, но все они расположены при более высоких температурах.

2. Диаграмма состав — температура системы трехокись марганца — вода

Помимо уже изложенных результатов, полученных в итоге применения термического и рентгеновского анализов к изучению искусственных и природных образцов манганитов нами были также изучены для них изобары при давлении 10 мм Hg, т. е. кривые состав—температура при указанном давлении, и изотермы, т. е. кривые время — % потери веса. Определение последних проводилось как на воздухе, так и в азоте при различных температурах. Полученные данные позволили построить диаграмму состав — температура для равновесного состояния системы $Mn_2O_3-H_2O$ при давлении 10 мм Hg.

В табл. 16 приведены результаты изобарического обезвоживания в тензиэвдиометре при указанном выше давлении водяного пара трех, уже изученных термографически, образцов манганитов, а именно: крупнокристаллического 9/127, рыхлого 6/29 и оолитового 7/34, различные данные о которых были приведены в табл. 12.

Полученные результаты представлены на фиг. 32. На оси абсцисс нанесено процентное содержание воды, заключающееся в образце после выдерживания его в тензиэвдиометре при данной температуре и давлении 10 мм Hg до равновесного состояния, а на оси ординат — температура. Приведенные кривые являются, таким образом, изобарами. Правая ветвь кривых $a-b$ отвечает или постоянству содержания воды (обр. 9/127) или непрерывному удалению непрочно связанной воды; затем на почти

Содержание воды в препаратах, полученных термической обработкой в вакууме различных образцов природного манганита

№ п/п	Температура, °С	Содержание воды, %		
		Манганит 9/127 (см. табл. 12)	Манганит 6/29 (см. табл. 12)	Манганит 7/34 (см. табл. 12)
		крупнокристаллический	рыхлый	оолитовый
1	Комн.	10,01	11,56	10,10
2	141	—	9,53	—
3	215	9,9	9,30	9,76
4	222	—	8,50	—
5	224	—	—	7,80
6	226	9,0	—	3,30
7	230	8,24	6,65	—
8	235	7,60	4,50	1,98
9	240	4,35	—	—
10	246	2,60	—	—
11	255	1,32	2,54	1,77
12	375	0,00	0,00	0,00

горизонтальном участке кривых б—в, расположенных у различных образцов при температурах в интервале от 220 до 246°, идет разложение моногидрата. Удаление воды при этом неполное: количество ее, удерживаемое различными образцами, колеблется в пределах от 1,77 до 2,60%. Вода эта при дальнейшем нагревании удаляется непрерывно до 375°, после чего наступает полное обезвоживание. Наивысшую температуру начала разложения — 223° показал образец оолитового манганита 7/34, наивысшую — 227—230° — кристаллический образец 9/127. Промежуточные значения температур распада получились для образца рыхлого манганита 6/29.

После полного обезвоживания при 375° был проведен термический анализ двух полученных препаратов. Термограмма I—I (фиг. 33) относится к препарату состава $MnO_{1,51}$, полученному из образца рыхлого манганита 6/29. Она свидетельствует о том, что препарат этот по своей физико-химической природе отвечает α -модификации курнакита ($\alpha-Mn_2O_3$). Имеющийся на кривой первый эндотермический эффект при 665—735° α -курнакитовый. Он отвечает диссоциации $\alpha-Mn_2O_3$ с образованием гаусманита, наличие которого подтверждается гаусманитовым обратимым эндотермическим эффектом при 1175—1225°.

Между α -курнакитовым и гаусманитовым эффектами имеются еще два слабо выраженных экзотермических эффекта при 985 и 1150°. Последний, как было показано выше, отвечает взаимодействию гаусманита с имсв-шимся в образце кремнеземом (см. стр. 108 и кривую 2—2 на фиг. 30). Природа же первого из них не ясна.

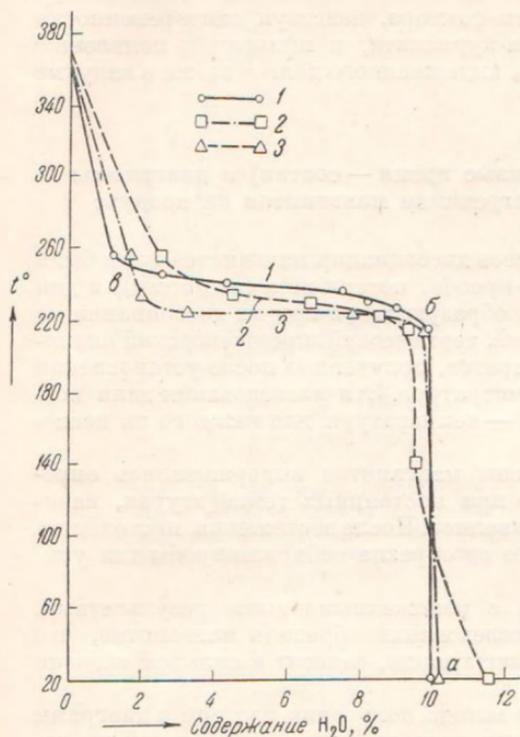
В отличие от только что описанной термограммы I—I на термограмме 2—2 (фиг. 33), отвечающей препарату, полученному при 375° из оолитового образца 7/34, наряду с α -курнакитовым эффектом при 660—717° и гаусманитовым эффектом при 1170—1210° имеется еще дополнительный β -курнакитовый эффект при 910—985°, отвечающий диссоциации $\beta-Mn_2O_3$. Это указывает на наличие в последнем препарате обеих модификаций курнакита, т. е. как α -, так и β -трехокси марганца.

Таким образом, в результате термического анализа обоих препаратов, полученных обезвоживанием их в тензопвдиометре при 10 мм

Нг и 375° , мы приходим к заключению, что препарат, полученный из рыхлого манганита 6/29, представляет собой α -курнакит, а полученный из оолитового образца 7/34 — смесь обеих модификаций α - и β -курнакита.

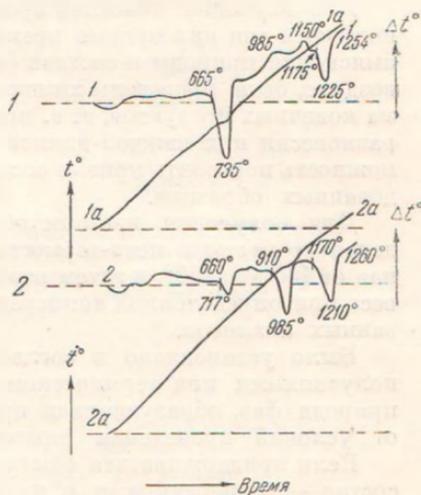
Рентгеновское исследование препарата, полученного после обезвоживания манганита 6/29 в вакууме при 255° , показало наличие в нем одной

только α -модификации курнакита (табл. 17, стр. 120, препарат 12), что согласуется как с данными термического анализа этого препарата, прогретого в тензизвдиометре при 375° , так и с приведенными выше данными термического анализа того же образца на воздухе и в вакууме (см. стр. 107).



Фиг. 32. Изобары (кривые состав — температура) при давлении 10 мм Нг для различных образцов природного манганита.

1 — образец 9/127, крупнокристаллический манганит; 2 — образец 6/29, тонкодисперсный, рыхлый манганит; 3 — образец 7/34, оолитовый манганит



Фиг. 33. Термограммы препаратов, полученных обезвоживанием природных манганитов в вакууме при 375° .

1 — препарат из образца 6/29 рыхлого манганита; 2 — препарат из образца 7/34 оолитового манганита

Рентгеновское исследование препарата, полученного обезвоживанием оолитового образца 7/34 в вакууме при 255° (табл. 17, препарат 12), показало наличие только смеси β -модификации курнакита и гаусманита. Линии α -модификации курнакита отсутствовали, а между тем термический анализ препарата, полученного обезвоживанием оолитового образца 7/34 в тензизвдиометре (кривая 2—2, фиг. 33), показал в нем наличие обеих модификаций трехокси α - и β -курнакита. Это расхождение данных термического анализа с данными рентгеновского исследования объясняется аморфностью и весьма тонкодисперсной структурой образовавшейся α -модификации курнакита.

На рентгенограмме рассматриваемого препарата, полученного продолжительным обезвоживанием оолитового манганита 7/34 при 255° , наблюдались, как было указано выше, линии гаусманита. Происхождение этого гаусманита, очевидно, следующее: большая продолжительность

выдерживания препарата в вакууме при его обезвоживании значительно снизила температуру распада заключающейся в препарате мало устойчивой модификации α -курнакита, которая при распаде и дает гаусманит. Уже ранее нами установлено, что температуры эффектов распада при проведении нагревания в вакууме значительно снижаются. Снижаются они еще, кроме того, при увеличении времени выдерживания образца при определенной температуре. Оба эти фактора, действуя одновременно на мало устойчивую модификацию α -курнакита, и привели к появлению линии гаусманита у препарата 7/34, выдержанного долгое время в вакууме при 255°.

3. Изотермы диссоциации (кривые время — состав) и диаграммы состав — температура при нагревании манганитов на воздухе

Для изучения кинетики процессов диссоциации манганитов нами были получены для них кривые время—процент потери веса (изотермы), и для выяснения природы и состава фаз, образующихся при их диссоциации на воздухе, были проведены химический, термический и рентгеновский анализы конечных продуктов, т. е. препаратов, полученных после установления равновесия при каждой данной температуре. Эти исследования дали возможность построить кривые состав — температура для каждого из исследованных образцов.

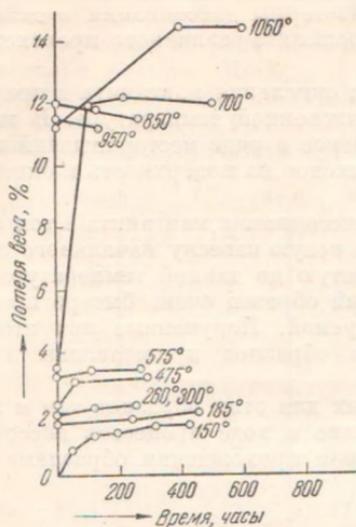
Для получения изотерм образцы манганитов выдерживались определенное время в печи-термостате при постоянных температурах, начиная от 150 до 1060°, и затем взвешивались. После достижения постоянства веса при определенной температуре от образца отбирали пробы для указанных анализов.

Было установлено в согласии с изложенными выше результатами, полученными при термическом исследовании образцов манганитов, что природа фаз, образующихся при нагревании, зависит в сильной степени от условий проведения опытов.

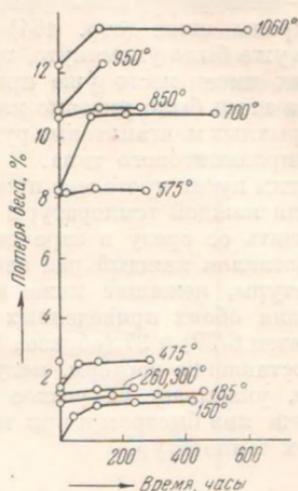
Если придерживаться обычного метода получения изотерм и диаграмм состав — температура, т. е. проводить исследование с одной и той же навеской, нагревая ее на воздухе до постоянства веса, начиная от низких температур и постепенно повышая температуры по мере достижения образцом равновесия, то для манганита получаются изотермы, представленные на фиг. 34 для рыхлого образца 6/29 и на фиг. 35 — для плотно-го образца 8/66.

Химический, термический и рентгеновский анализы препаратов, полученных в итоге термической обработки их при 150° (см. табл. 17, препарат 1), свидетельствуют о полном окислении манганита кислородом воздуха с образованием двуокиси марганца (пирролюзита). Дальнейшее нагревание полученных препаратов при 185, 260 и 300° (см. соответствующие изотермы на фиг. 34 и 35), давая сравнительно незначительное уменьшение веса образцов за счет удаления адсорбированной воды, не изменяет заметным образом содержания активного кислорода, и состав образцов отвечает примерно составу двуокиси марганца. Лишь дальнейшее нагревание при 475° (и выше) ведет к начинающемуся процессу диссоциации двуокиси марганца, образовавшейся в результате окисления манганита.

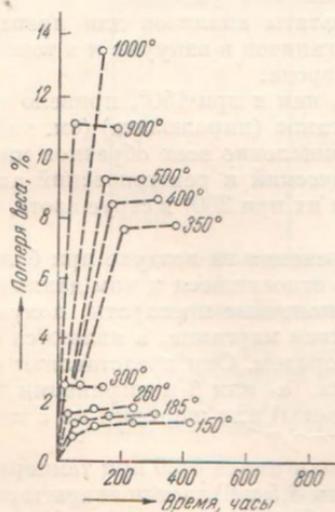
Как показывает сопоставление изотерм диссоциации, приведенных на фиг. 34 и 35, с изотермами для природной двуокиси марганца (см., например, изотермы природного пирролюзита 6/18 на фиг. 48) и для синтетического препарата 1/42 двуокиси (на фиг. 46) ход процессов диссоциации двуокиси марганца, образовавшейся в результате



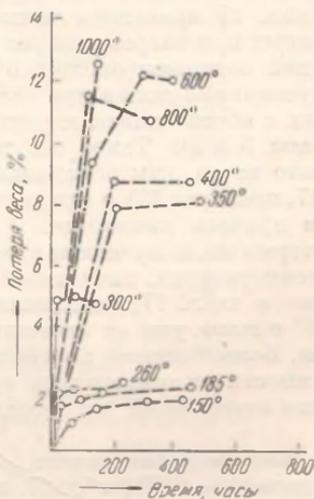
Фиг. 34. Изотермы (кривые время — процент потери веса) для образца 6/29 рыхлого манганита, полученные в условиях постепенного нагревания



Фиг. 35. Изотермы для образца 8/66 плотного манганита, полученные в условиях постепенного нагревания



Фиг. 36. Изотермы (кривые время — процент потери веса) для образца 6/29 рыхлого манганита, полученные в условиях быстрого нагревания



Фиг. 37. Изотермы для образца 8/66 плотного манганита, полученные в условиях быстрого нагревания

окисления манганитов при 150° , а также химический состав образующихся при этом продуктов вполне аналогичны; поэтому здесь на рассмотрении их мы не останавливаемся. Изотермы диссоциации и диаграммы состав—температура для образцов пиролюзита различного происхождения рассмотрены ниже (стр. 164).

Как уже было упомянуто, процесс окисления манганита в природных условиях имеет место уже при обыкновенной температуре. В качестве примера нами было указано наблюдаемое в ряде месторождений превращение рыхлых манганитовых руд у выходов на поверхность в окисленные руды пиролюзитового типа.

Другим путем протекает процесс диссоциации манганита в том случае, если для каждой температуры брать новую навеску начального образца и помещать ее сразу в заранее нагретую до данной температуры печь. т. е. заставляя каждый раз начальный образец очень быстро проходить температуры, лежащие ниже исследуемой. Полученные при этом изотермы для обоих приведенных выше образцов представлены на фиг. 36 (образец 6/29) и 37 (образец 8/66).

Сопоставление изотерм, полученных для этих образцов тем и другим методом, указывает на резкое различие в ходе процессов диссоциации манганита при быстром и при медленном прохождении образцами нижележащих температур.

4. Диаграмма состав — температура, полученная в особых условиях

В табл. 17 приведены данные химического, термического и рентгеновского анализов препаратов, полученных после термической обработки манганитов путем быстрого прохождения нижележащих температур. Графически эти данные представлены на фиг. 38 диаграммой состав — температура, полученной для этих специальных условий.

В табл. 17 приведены также результаты анализов для препаратов, полученных при нагревании тех же манганитов в вакууме и в токе азота. Последний содержал около 0,3% кислорода.

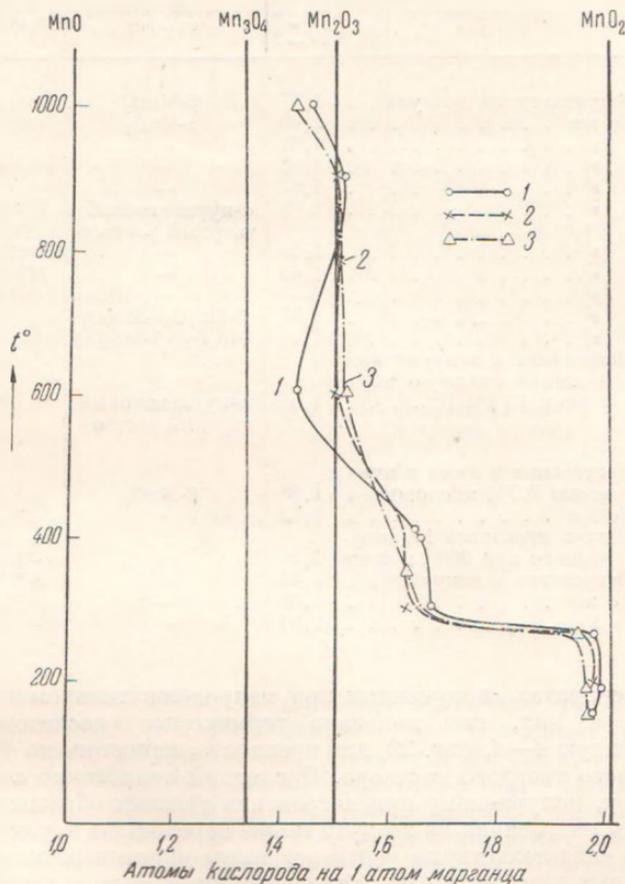
Нагревание образцов при 185 и 260° , как и при 150° , привело к окислению их с образованием двуокиси марганца (пиролюзита) (см. табл. 17, препараты 2 и 3). Такое же полное окисление всех образцов манганитов имело место, как показывают химический и рентгеновский анализы (табл. 17, препарат 13), и при нагревании их при 260° в струе азота, содержавшем примесь кислорода.

Изотермы же, полученные в итоге нагревания на воздухе при более высоких температурах, начиная от 350° , и относящиеся к ним данные, приведенные в табл. 17, показывают, что конечные препараты, полученные при 350° и выше, уже не отвечают двуокиси марганца, а являются соединениями, более бедными активным кислородом. Они представляют собой, в зависимости от температуры обработки, α - или β -модификации курнакита (или отвечающие им твердые растворы) или же смеси их с пиролюзитом.

Так, например, нагревание рыхлого манганита 6/29 при температурах в интервале 350 — 410° (табл. 17, препараты 4, 5 и 6) дает препараты состава $MnO_{1,67}$ — $MnO_{1,68}$ с решеткой α -курнакита. Решетка последнего была найдена, как указано выше, также у препаратов, полученных после обезвоживания того же образца манганита в вакууме при 255° (табл. 17, препарат 12) и в азоте при 300° (табл. 17, препарат 14). Рассмотрение же термограмм этих препаратов (см., например, кривую 3—3, фиг. 26 для образца, прогретого при 410°) показывает, что избыточный кислород сверх состава

$MnO_{1,50}$ содержится в них в виде α -курнакитового твердого раствора, не оказывающего заметного изменения в величине параметров решетки α -курнакита.

Продолжительное нагревание на воздухе при 400° α -курнакитового твердого раствора состава $MnO_{1,62}$, полученного выдерживанием рыхлого манганита 6/29 в азоте при 300° (табл. 17, препарат 14), привело к его окислению до состава $MnO_{1,70}$ (табл. 17, препарат 15) и к появлению на рентгенограмме наряду с линиями α -курнакита линий двуокиси марганца. Это



Фиг. 38. Диаграммы состав — температура для различных образцов природного манганита

1 — образец 6/29, рыхлый манганит; 2 — образец 8/66, плотный манганит; 3 — образец 9/127, крупнокристаллический манганит

указывает, что при продолжительном нагревании в присутствии кислорода воздуха α -курнакитовый твердый раствор может окисляться до β - MnO_2 .

В согласии с данными термического анализа (см. выше, стр. 108), при нагревании в тех же условиях образцов явно кристаллического манганита наблюдается следующее. Состав препаратов, полученных при нагревании манганита 9/127 при 350 и 410° , отвечал $MnO_{1,67}$ и $MnO_{1,66}$, соответственно (табл. 17, препараты 4 и 6). Избыточный кислород сверх состава

Результаты исследования препаратов, полученных при термической

№ препарата	Температура обработки, °С	Условия обработки	Манганит рыхлый 6/29 (см. табл. 12)		
			Атомы кислорода на 1 атом марганца	Фазовый состав	
				по термическому анализу	по рентгеноанализу
1	150	Нагревание на воздухе . .	1,97	$\beta\text{-MnO}_2$	$\beta\text{-MnO}_2^*$
2	185	То же	1,99	$\beta\text{-MnO}_2$	—
3	260	»	1,98	—	—
4	350	»	1,68	—	$\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$
5	400	»	1,67	—	—
6	410	»	1,68	α -курнактовый твердый раствор	$\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$
7	500	»	1,57	—	—
8	600	»	1,46	—	$\text{Mn}_3\text{O}_4 + \beta\text{-Mn}_2\text{O}_3$
9	700	»	—	—	—
10	900	»	1,52	$\beta\text{-Mn}_2\text{O}_3 + \text{Mn}_2^+\text{O}_4$	—
11	1000	»	1,46	$\text{Mn}_3\text{O}_4 + \beta\text{-Mn}_2\text{O}_3$	—
12	255	Нагревание в вакууме при давлении водяного пара, равном 10 мм Hg	1,54	α -курнактовый твердый раствор	$\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$
13	260	Нагревание в азоте с примесью 0,3% кислорода .	1,98	$\beta\text{-MnO}_2$	$\beta\text{-MnO}_2$
14	300	То же	1,62	—	$\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$
15	400	Нагрев препарата 14, полученного при 300°, в азоте	1,70	—	$\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3 + \beta\text{-MnO}_2$
16	414	Нагревание в вакууме . .	1,44	—	$\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3 + \text{Mn}_3\text{O}_4$
17	724	То же	1,38	—	Mn_3O_4
18	1060	»	1,33	—	Mn_3O_4

$\text{MnO}_{1,50}$ в препаратах, полученных при непродолжительном нагревании, заключается в них, как показало термическое исследование (см., например, кривую 4—4, фиг. 29, для препарата, нагретого до 410°) в виде β -курнакитового твердого раствора. Последний аналогично α -курнакитовому раствору, получаемому при нагревании рыхлых образцов, при продолжительном нагревании на воздухе также переходит в двуокись марганца. Об этом свидетельствуют рентгенограммы указанных выше препаратов, полученных при 350 и 410°, заключающих наряду с линиями β -курнакита также и линии $\beta\text{-MnO}_2$ (табл. 17, препараты 4 и 6).

В согласии с изложенным, обезвоживание того же образца манганита в вакууме дало препарат состава $\text{MnO}_{1,62}$ (табл. 17, препарат 12) с линиями β -курнакита (+ Mn_3O_4) на рентгенограмме. Термический анализ показал наличие здесь β -курнакитового твердого раствора небольшой концентрации с небольшим эндотермическим эффектом разложения последней около 450° (кривая аналогична термограмме 4—4, фиг. 29).

Данные, полученные в результате изотермической обработки образца плотного манганита 8/66, в согласии с результатами термического анализа показывают, что по своему поведению образец занимает промежуточное положение между рыхлым и явно кристаллическим манганитом. Как мы видели выше, рассмотрение термограмм для этого препарата, полученных при нагревании на воздухе (см., например, кривую 3—3, фиг. 28

обработке природных манганитов при различных температурах

Манганит плотный 8/66 (см. табл. 12)			Манганит крупнокристаллический 9/127 (табл. 12)		
Атомы кислорода на 1 атом марганца	Фазовый состав		Атомы кислорода на 1 атом марганца	Фазовый состав	
	по термическому анализу	по рентгеноанализу		по термическому анализу	по рентгеноанализу
1,97	$\beta\text{-MnO}_2$	$\beta\text{-MnO}_2$	—	—	—
1,98	$\beta\text{-MnO}_2$	—	1,97	$\beta\text{-MnO}_2$	$\beta\text{-MnO}_2$
1,98	—	—	—	—	—
—	—	—	1,67	$\beta\text{-Mn}_2\text{O}_3 + \beta\text{-MnO}_2$	$\beta\text{-Mn}_2\text{O}_3 + \beta\text{-MnO}_2$
—	—	—	—	—	—
1,67	α -курнакитовый твердый раствор + $\beta\text{-Mn}_2\text{O}_3$	$\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$	1,66	—	$\beta\text{-Mn}_2\text{O}_3 + \beta\text{-MnO}_2$
1,55	—	—	1,57	—	—
1,50	$\text{Mn}_3\text{O}_4 + \beta\text{-Mn}_2\text{O}_3$	—	1,52	—	$\beta\text{-Mn}_2\text{O}_3$
1,51	—	—	—	—	—
1,50	$\beta\text{-Mn}_2\text{O}_3 + \text{Mn}_3\text{O}_4$	—	1,51	—	—
1,44	—	—	—	—	—
1,55 (для сбр. 7/34)	—	$\text{Mn}_3\text{O}_4 + \beta\text{-Mn}_2\text{O}_3$	1,52	β -курнакитовый твердый раствор	$\beta\text{-Mn}_2\text{O}_3 + \text{Mn}_3\text{O}_4$
—	—	—	—	—	—
1,60	—	$\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$	1,97	—	$\beta\text{-MnO}_2$
—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—

для препарата, полученного нагреванием манганита при 410° , привело нас к заключению об образовании при указанных температурах ($350\text{--}410^\circ$) смеси α -курнакитового твердого раствора и β -курнакита. Таким образом, избыточный кислород сверх $\text{MnO}_{1,67}$ в препарате состава $\text{MnO}_{1,67}$ (табл. 17, препарат 6), полученном при 410° , заключается в виде α -курнакитового твердого раствора. На рентгенограмме этого препарата получились лишь линии α -курнакита (α -курнакитового твердого раствора). Линии β -курнакита отсутствуют, повидимому, ввиду его аморфности. Однако наличие последнего выявится при продолжительном обезвоживании исходного образца нагреванием в вакууме при 255° . На рентгенограмме такого препарата (табл. 17, препарат 12) получились линии β -курнакита в смеси с линиями гаусманита, образовавшегося, повидимому, в результате разложения α -курнакита.

Повышение температуры изотермической обработки до 500° для образцов всех типов привело к понижению содержания в полученных препаратах активного кислорода, т. е. к уменьшению концентрации кислорода в соответствующих α - и β -курнакитовых твердых растворах, и составы полученных при этой температуре препаратов отвечали формулам $\text{MnO}_{1,55}$ — $\text{MnO}_{1,57}$.

Как нам было выяснено при изучении диаграммы состав — температура для α -курнакита при нагревании в азоте (см. фиг. 20 и стр. 73), α -курнакит

при нагревании выше 500° разлагается с образованием β -гаусманита. Поэтому повышение температуры обработки выше 500° ведет к дальнейшему обеднению препаратов активным кислородом. При этом α -курнакит уже существовать не может, и вместо него в получаемых препаратах появляется продукт его диссоциации — β -гаусманит.

В этих условиях, т. е. при нагревании выше 500° , β -курнакит устойчив. Как показало изучение диаграммы состав — температура (см. фиг. 20, стр. 73), он начинает диссоциировать при нагревании лишь выше 900° . Поэтому, если при изотермической обработке повысить температуру нагревания до 600° , то, как показывают приведенные в табл. 17 данные, α -курнакит уже больше не образуется. Вместо него в образцах, где его можно было ожидать (образцы 6/29 и 8/66), всегда получается смесь β -гаусманита и β -курнакита (препараты 8 из рыхлого 6/29 и плотного 8/66 манганитов).

Появление на рентгенограмме у препарата 8 (табл. 17), полученного нагреванием рыхлого манганита 6/29 при 600° , линий смеси гаусманита и β -курнакита объясняется тем, что образовавшийся вначале α -курнакитовый твердый раствор в процессе окисления при нагревании мог частично перейти в двуокись марганца, которая при 600° и выше уже неустойчива и в результате диссоциации дает β -курнакит. Гаусманит же, присутствующий в этих препаратах, является продуктом разложения α -курнакита.

Составы различных препаратов, полученных при 600° , как видно из данных табл. 17, находятся в пределах от $MnO_{1,46}$ до $MnO_{1,52}$. Состав $MnO_{1,46}$ полученный при термическом разложении рыхлого манганита 6/29, указывает, что количество гаусманита, образовавшегося в препарате наряду с β -курнакитом, довольно значительно, и на рентгенограмме линии его преобладают над линиями β - Mn_2O_3 .

Термическая обработка на воздухе при более высоких температурах в интервале 700 — 900° ведет к образованию препаратов, более окисленных, чем получавшиеся при 600° , и к преобладанию на рентгенограммах линий β - Mn_2O_3 над линиями гаусманита. Это объясняется окислением гаусманита в β -курнакит. При этом кривая состав — температура для манганита 6/29 на фиг. 38 заметным образом отклоняется вправо от состава $MnO_{1,46}$ при 600° к составу $MnO_{1,52}$ при 900° .

Нагревание при еще более высоких, чем 900° , температурах, ведет к образованию препаратов, более бедных кислородом, у которых число атомов кислорода, приходящееся на 1 атом марганца, меньше 1,5. Они состоят, как показывает рентгеновское исследование, из смеси гаусманита и β - Mn_2O_3 . Выше 900° начинается, таким образом, диссоциация β -курнакита с образованием гаусманита.

Для одного из образцов природного манганита, а именно для образца 9/127 кристаллического манганита, нами была измерена магнитная восприимчивость, которая при 25° оказалась равной $41,9 \cdot 10^{-6}$. Эта величина выше значения $38 \cdot 10^{-6}$, полученного Муром и сотр. [37] для синтетического манганита, и выше значения $28,6 \cdot 10^{-6}$, полученного Альбрехтом [82] для природного образца, что, по видимому, объясняется наличием различного количества примесей.

В. ВЫВОДЫ

В результате физико-химического изучения синтетических и природных образцов манганитов приходим к следующим выводам.

Состав и свойства соединений, образующихся в результате окисления щелочных растворов солей двухвалентного марганца, зависят от условий проведения опытов, т. е. от концентрации реагирующих веществ, их приро-

ды, рН среды, температуры, продолжительности проведения опытов и пр. При малых рН и незначительной продолжительности окисления образующиеся осадки состоят в основном из гидрогаусманита или гидрогаусманитового твердого раствора. В зависимости от условий к последнему могут быть примешаны также большие или меньшие количества манганита. При больших рН среды и продолжительном окислении образуются соединения нестехиометрического состава, приближающиеся по своей физико-химической природе к манганиту $MnO \cdot OH$.

Наряду с манганитом в природе найдена еще вторая орторомбическая модификация моногидрата — грутит.

В соответствии с принятым нами методом классификации мы для наиболее часто встречающегося в обычных условиях в природе моноклинного манганита с параметрами $a = 8,84 \text{ \AA}$, $b = 5,23 \text{ \AA}$ и $c = 5,74 \text{ \AA}$ предлагаем обозначение $\alpha\text{-}MnO \cdot OH$ и для орторомбического грутита с параметрами $a = 4,56 \text{ \AA}$, $b = 10,70 \text{ \AA}$ и $c = 2,85 \text{ \AA}$ — обозначение $\beta\text{-}MnO \cdot OH$.

Магнитная восприимчивость природного манганита при 25° равна $41,9 \cdot 10^{-6}$.

Процессы, имеющие место при термическом разложении манганитов, сложны и зависят как от физико-химической природы образцов, так и от условий их нагревания. Продолжительное нагревание на воздухе при температурах ниже 300° ведет к окислению их с образованием β -модификации двуокиси марганца. По характеру процессов, имеющих место при быстром нагревании, и физико-химической природе образующихся при этом фаз могут быть выделены три следующих типа манганитов $\alpha\text{-}MnO \cdot OH$.

1) Синтетические манганиты и природные образцы рыхлых манганитов, которые при нагревании диссоциируют с образованием α -курнакита. Последний при этом сразу же окисляется или с образованием β -модификации двуокиси марганца (в случае синтетических препаратов) или же с образованием α -курнакитового твердого раствора (в случае природных образцов). Состав последнего может доходить до состава, отвечающего формуле $MnO_{1,68}$. При продолжительном выдерживании на воздухе при повышенной температуре α -курнакитовый твердый раствор может переходить в β -модификацию двуокиси марганца.

2) Природные явно кристаллические образцы, которые при нагревании диссоциируют с образованием не α -курнакита, а β -курнакита. Последний, окисляясь при нагревании, дает β -курнакитовый твердый раствор с предельной концентрацией, отвечающей формуле $MnO_{1,57}$.

3) Природные скрытокристаллические манганиты плотного и оолитового строения, в процессе диссоциации которых наблюдается образование смеси α - и β -курнакита с окислением их до предельного состава, отвечающего формуле $MnO_{1,67}$.

Образующиеся в результате окисления α -курнакитовые твердые растворы при дальнейшем нагревании разлагаются (около 500° при продолжительном нагревании) с образованием α -курнакита. Более высокий нагрев (при 525° и выше) ведет к разложению α -курнакита с образованием β -гаусманита.

Аналогичное разложение при повышенной температуре нагревания претерпевают и β -курнакитовые твердые растворы. При нагревании они выделяют избыточный кислород и достигают состава, отвечающего трехокиси ($\beta\text{-}Mn_2O_3$) при температуре около 600° . В отличие от α -курнакита образовавшийся при этом β -курнакит начинает заметным образом диссоциировать при нагревании только выше 900° .

Физико-химическая природа второй из модификаций моногидрата трехокиси марганца $\beta\text{-}MnO \cdot OH$ — грутита нами не исследовалась.

Х. СОЕДИНЕНИЯ ТРЕХОКИСИ МАРГАНЦА (КУРНАКИТА) С ОКИСЛАМИ ДРУГИХ МЕТАЛЛОВ

Трехокись марганца (курнакит) может давать соединения с окислами некоторых других металлов общей формулы $nR^{2+} \cdot mMn_2O_3$, где R^{2+} отвечает двухвалентному металлу. Так, известны природные соединения группы шпинели типа $R^{2+} \cdot R_2^{3+}O_3$, в которой в качестве трехвалентных металлов, замещающих друг друга с образованием изоморфных смесей, помимо Mn^{3+} принимают участие Cr^{3+} , Fe^{3+} и Al^{3+} , а в качестве двухвалентных Mg^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} и Zn^{2+} . Эти соединения по данным рентгеноанализа должны быть рассматриваемы как сложные окислы [73].

Соединения Mn_2O_3 с другими окислами рассматриваются некоторыми авторами (см., например [8], стр. 66; [3], стр. 21) как соли, в которых трехокись марганца играет роль кислотного ангидрида. Известны также искусственные соединения, производные от трехокисей марганца, хрома, железа, кобальта и никеля [16]. Соединения, производные от Cr_2O_3 и Fe_2O_3 , обычно называют хромитами и ферритами [138]. Соответствующие производные от Mn_2O_3 , Co_2O_3 и Ni_2O_3 по аналогии могут быть названы манганитами [41, 139], кобальтитами [139] и никелитами.

Для унификации номенклатуры соединения, производные от Mn_2O_3 , целесообразно называть и в дальнейшем будут называться нами *манганитами**. Необходимо, однако, указать, что термин манганиты часто применяется некоторыми авторами (см., например, [56, 140]) для соединений, производных от двуокиси марганца, заключающих четырехвалентный марганец. Последние соединения в дальнейшем нами будут называться *перманганитами* (см. ниже, стр. 193).

В качестве примера искусственных манганитов можно указать на приводимые в литературе [41] соединения серебра $Ag_2O \cdot Mn_2O_3$ и меди $2CuO \cdot Mn_2O_3$ и $3CuO \cdot Mn_2O_3$.

Последние, согласно литературным данным, образуются при постепенном прибавлении раствора хлористого марганца к аммиачному раствору окиси меди. Состав образующихся при этом осадков зависит от концентрации растворов. При стоянии на воздухе эти соединения окисляются. Соединения аналогичного типа были получены и для окислов других металлов, среди которых можно указать соединения: $ZnO \cdot Mn_2O_3$, $CoO \cdot Mn_2O_3$, $NiO \cdot Mn_2O_3$ и $CdO \cdot Mn_2O_3$ в смеси с $MnO \cdot Mn_2O_3$, $CoO \cdot Mn_2O_3$ и др. В качестве примера природных соединений такого типа можно указать на содержащий медь минерал креднерит состава $4(CuO, MnO) \cdot Mn_2O_3$. Согласно данным других авторов, состав креднерита отвечает формулам $CuO \cdot Mn_2O_3$ [73, стр. 423] или $3CuO \cdot 2Mn_2O_3$ [141]. Полагают также, что минерал гетеролит с формулой $ZnO \cdot Mn_2O_3$ так-

* Следует различать манганиты, как соединения, производные от трехокиси марганца, и манганит — гидрат $MnO \cdot OH$.

же представляет собой соединение, производное от трехокси марганца. Образование последнего соединения установлено [142] в результате рентгеновского исследования продуктов, получающихся при разрядке сухих элементов.

Как мы видели выше, гаусманит рассматривается некоторыми авторами как соль, производная от трехокси марганца.

Наряду с окислами типа $nR^{2+} \cdot mMn^{3+}O_3$, содержащими окислы двухвалентных металлов, могут быть синтезированы также сложные окислы типа $R_2^{3+}O_3 \cdot Mn_2^{4+}O_3$, в которых наряду с трехвалентным марганцем присутствуют окислы другого трехвалентного металла. Так, Джонкером и Ван Сентеном [143] были исследованы магнитные свойства ряда соединений перовскитовой структуры общей формулы $A^{3+}B^{3+}O_3$. Одни из них, как $LaMnO_3$ обладали этими свойствами, между тем как $LaFeO_3$ и $LaCrO_3$ не обладали этими свойствами. Ферромагнитные свойства $LaMnO_3$, как установлено авторами, были вызваны наличием в нем ионов Mn^{4+} , образовавшихся вследствие окисления Mn^{3+} . Аналогичное возрастание валентности марганца было реализовано приготовлением смешанных кристаллов $La^{3+}Mn^{3+}O_3 - Me^{2+}Mn^{4+}O_3$, где Me^{2+} — большой двухвалентный ион Ca, Sr, Ba, Cd или Pb. В некоторых опытах лантан замещался трехвалентным ионом редкоземельного металла. Во всех случаях, по крайней мере в области определенных концентраций, наблюдалось образование смешанных ферромагнитных кристаллов.

Приведенные данные, полученные в основном в результате применения при исследовании обычных препаративных методов, далеко недостаточны для решения вопроса как о существовании, так и о выяснении природы соединений, производных от трехокси марганца. Для выяснения этих вопросов здесь наряду с применявшимся до сих пор обычным химическим анализом необходимо применение методов физико-химического исследования.

XI. ДВУОКИСЬ МАРГАНЦА

А. ОБЩИЙ ОБЗОР

1. Синтетическая безводная двуокись марганца

Из всех оксидов марганца двуокись марганца считается наиболее изученной. Она имеет также наиболее важное практическое значение.

Безводная двуокись марганца синтетически может быть получена нагреванием азотнокислой соли закиси марганца на воздухе в пределах температур от 150 до 200° с последующей обработкой полученного продукта азотной кислотой. Обработка азотной кислотой необходима для извлечения из смеси низших оксидов марганца. Для полного удаления следов применявшейся при синтезе азотной кислоты необходимо продолжительное нагревание двуокиси около 500°. Вместо азотнокислого марганца можно применять хлористый или сернокислый в смеси с азотнокислыми солями щелочных или щелочноземельных металлов.

Искусственная двуокись марганца может быть синтезирована и другими методами [41]: нагреванием до 300° смеси углекислого марганца с двойным по весу количеством хлорноватокислого калия; нагреванием концентрированного раствора азотнокислого марганца с хлорноватокислым калием [144]; нагреванием манганита $MnO \cdot OH$ на воздухе [34]; окислением в присутствии щелочей кислородом воздуха низших оксидов марганца или его углекислой соли [34, 79].

Полученные синтетически препараты двуокиси марганца представляют собой черные более или менее явно выраженные кристаллические порошки. Так, например, двуокись марганца, получаемая нагреванием концентрированного раствора азотнокислого марганца с хлорноватокислым калием, обычно представляет собой под микроскопом стально-серые таблички, просвечивающие в тонком слое пурпурно-красным цветом.

Для получения крупнокристаллической искусственной двуокиси марганца Крюллем [65] были испробованы следующие методы синтеза: термическое разложение азотнокислой соли закиси марганца, нагревание перманганата калия до 240°, осаждение электролизом, осаждение из растворов концентрированной азотной кислотой и хлорноватокислым калием, нагревание осажденной двуокиси в низкоплавящихся соляных расплавах (азотнокислого калия и натрия, буры, хлористого марганца), окисление закиси марганца молекулярным кислородом при 500° и др. Однако, как будет показано ниже, не во всех случаях препараты, синтезированные этими методами, в действительности отвечают двуокиси марганца.

Полученные препараты были подвергнуты автором обезвоживанию при различных условиях температуры, давления, присутствия кислорода и др. Согласно данным автора, полученные препараты по своим оптическим свойствам (высокая отражательная способность, ясно выраженная анизотропия) были аналогичны природному поливаниту (пирролюзиту).

Рентгеновское исследование и определение плотности препарата MnO_2 , полученного термическим разложением азотнокислой соли закиси марганца, показали его идентичность с природным пиролюзитом.

Магнитная восприимчивость препарата искусственной двуокиси марганца, синтезированной термическим разложением азотнокислого марганца, найдена равной $27 \cdot 10^{-6}$ [37].

2. Природная двуокись марганца

Двуокись марганца встречается в природе в виде минерала пиролюзита, являющегося одним из наиболее распространенных и устойчивых минералов марганца. Наряду с низшими окислами марганца и небольшим количеством воды пиролюзит может содержать иногда довольно значительное количество примесей различных окислов других элементов — железа, алюминия, кальция, бария, стронция, никеля, кобальта, меди, цинка, свинца, висмута, калия, лития, таллия, индия, иттрия, кремния, серы, фосфора, а также солей азотной и угольной кислот. Число различных элементов, встречающихся в марганцевых рудах, доходит, по литературным данным, до 42. Ф. Я. Аносов и И. И. Гинзбург [145] дали обзор содержания примесей в рудах одного из союзных месторождений.

Пиролюзит встречается как в виде хорошо образованных кристаллов, так и в виде зернистых, радиально-лучистых, а также оолитовых, натечных или земляных агрегатов; образует псевдоморфозы по манганиту. Цвет его от стально-серого до железо-черного. Черта черная, бархатная; излом землистый или раковистый. Удельный вес от 4,7 до 5,0; твердость для рыхлых разновидностей от 1 до 3, а для плотных около 5,5.

Некоторые авторы [146, 41] придерживаются того мнения, что пиролюзит не имеет собственной кристаллической формы и является минералом вторичного происхождения, образовавшимся посредством окисления манганита и выделения из него воды или посредством поглощения воды полианитом. В том случае, когда пиролюзит представляет псевдоморфозы по манганиту, он сохраняет ромбический облик последнего и проявляет все признаки вторичного минерала: является рыхлым и при растирании легко распадается на отдельные агрегаты. Орторомбическая форма пиролюзита объясняется, таким образом, псевдоморфозой его по манганиту. Однако другие авторы [147] считают, что наряду со вторичным пиролюзитом существует самостоятельный первичный кристаллический пиролюзит ромбической системы, обладающий стально-серым цветом, большой твердостью (около 5,5—6,0), малой хрупкостью и металлическим блеском.

Пиролюзит часто встречается вместе с псиломеланом, а это указывает на то, что он может быть конечным продуктом старения последнего.

Наряду с рыхлыми разновидностями природной двуокиси марганца, называвшейся пиролюзитом, некоторые авторы [147] принимали существование другой, редко встречающейся кристаллической разновидности двуокиси марганца, называвшейся поланитом. Как на характерное отличие последнего от пиролюзита указывали на его значительную твердость, доходящую до 7, на большую электропроводность и на несколько меньшее или полное отсутствие в нем воды. В результате рентгеновского исследования [148, 34] было установлено, что тетрагональные решетки обеих природных разновидностей тождественны. Они являются тетрагональными, типа рутила со значениями параметров $a = 4,38 \text{ \AA}$; $c = 2,856 \text{ \AA}$; $a/c = 1,53$ [149]. Элементарная ячейка содержит Mn_2O_4 .

В табл. 19 графа 4 (стр. 160) приведены рентгеновские данные [19] для образца природного пиролюзита из Платтена. Рентгенограммы для пиро-

люзита были получены также В. И. Михеевым и В. Н. Дубининой [150] и намп и Г. М. Поповым [34]. Магнитная восприимчивость природного пиролюзита при 25° равна $27 \cdot 10^{-6}$ [151]. Значение это совпадает с таковым для искусственной двуокиси, синтезированной термическим разложением азотнокислого марганца [37].

Рамсделл [152] описал новый минерал, отвечающий орторомбической модификации природной двуокиси. Флейшером и Рпчмондом [19] эта новая разновидность природной двуокиси названа рамсделлитом. Она встречается в табличатых кристаллах и в виде сплошных масс в образцах марганцевых руд некоторых месторождений Турции и США [73, стр. 402]. Цвет и черта черные; твердость 3; удельный вес 4,7; спайность в двух направлениях под прямым углом. Рамсделлит обычно смешан с пиролюзитом и переходит в него при нагревании около 250°.

В табл. 25, графа 5 (стр. 181) приведены рентгеновские данные для образца рамсделлита из Нью-Мексико [19].

Согласно данным Бистрем [153], орторомбическая решетка рамсделлита с параметрами: $a = 4,533 \text{ \AA}$, $b = 9,27 \text{ \AA}$ и $c = 2,866 \text{ \AA}$ довольно близка к таковой для $\gamma\text{-MnO}_2$ и принадлежит к тому же структурному типу, что и решетка диаспора и грутита. Элементарная ячейка содержит Mn_4O_8 .

Близкие к приведенным значения параметров для рамсделлита, полученные Флейшером, приводятся Муром, Эллисом и Селвудом [37].

По Х. С. Никогосяну [75], пиролюзит и полианит дают различные термограммы. На кривой нагревания пиролюзита, по данным автора, имеется лишь один эндотермический эффект в интервале температур 961—990°, между тем как у полианита их два: в областях температур 660—680° и 961—990°. Первый из них (660—680°) вызван, по мнению автора, переходом полианита в другую модификацию, второй (961—990°), как и в случае пиролюзита, вызван выделением всего активного кислорода. Эти данные Х. С. Никогосяна приводятся в литературе и другими авторами [154, 155, стр. 54]. Они противоречат результатам, полученным намп и Т. В. Роде [33, стр. 82, 34] и другими авторами, согласно которым пиролюзит и полианит по своей физико-химической природе тождественны и дают одинаковые как термограммы, так и рентгенограммы.

Орторомбическая форма, наблюдаемая у некоторых природных образцов пиролюзита, объясняется их псевдоморфозой по манганиту. Поэтому сохранение отдельных названий для образцов двуокиси: полианита для кристаллических твердых образцов и пиролюзита для массивного, лучистого или землистого материала, целесообразно; следует сохранить только одно название пиролюзита для обеих разновидностей. К такому же выводу о тождественности пиролюзита и полианита пришли и другие авторы [159, 160].

Согласно результатам, полученным нами и Т. В. Роде [33, стр. 82, 34], на кривой нагревания пиролюзита имеются три эндотермических эффекта при 560—640°, 940—1000° и 1180—1200°, отвечающих последовательно: диссоциации двуокиси марганца, диссоциации образовавшегося при этом β -курнакта и полиморфному превращению β -гаусманита. Наличие на кривой нагревания пиролюзита эндотермических эффектов, отвечающих диссоциации двуокиси марганца при 560—680° и трехокиси марганца при 1100°, установил также Е. Нацвлишвили [156].

По Кауфману и Диллингу [157], на кривой нагревания пиролюзита (образца из Нью Мексико) имеются два эндотермических эффекта: первый, резко выраженный, около 670° и второй, слабый, при 710°. При дальнейшем более высоком нагревании вплоть до 1100° каких-либо ясно выраженных эффектов на кривой, приводимой авторами, нет.

Делано [158], подобно Кауфману и Диллингу [157], тоже получил

на дифференциальной кривой нагревания образца кавказского пиролюзита в области температур, отвечающих разложению двуокиси марганца не один, а два эндотермических эффекта. По его мнению, эффекты эти отвечают: первый — диссоциации пиролюзита с образованием $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$, а второй — превращению последней в $\beta\text{-Mn}_2\text{O}_3$, называемую автором биксбитом. Такое заключение, как считает Делано, подтверждается изучением рентгенограмм препаратов, полученных нагреванием пиролюзита до различных температур. Как нами показано ранее [34], первый из указанных эффектов отвечает диссоциации двуокиси с образованием β -курнакита, второй же, как будет показано ниже, нетипичен для пиролюзита, а отвечает диссоциации $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$, часто присутствующей в качестве примеси в образцах кавказских пиролюзитов. Последнее наше заключение подтверждается рентгеновскими данными самого Делано, указывающего, что аналогичное изучение поведения чистого синтетического пиролюзита показывает переход его непосредственно в биксбит. Не приводя дифференциальной термограммы для последнего препарата и предполагая наличие на ней второго пика, Делано указывает, что природа этого пика на термограмме в этом случае остается необъясненной. На основании приводимых нами ниже данных можно заключить, что для чистого синтетического пиролюзита и не может быть получен двойной эндотермический эффект в области температур, отвечающих диссоциации двуокиси.

Кулл и Перфетти [76] на дифференциальных кривых нагревания пиролюзитов получали по два эндотермических эффекта: первый, с максимумом при $670\text{--}700^\circ$ и начальным переломом между 580 и 670° , отвечающий диссоциации пиролюзита, и второй, с максимумом при $1000\text{--}1010^\circ$, отвечающий разложению образовавшейся в результате предыдущего процесса трехокиси.

Указанными выше авторами получена также кривая нагревания рамсделлита из Идорадо (Колорадо). Имеющийся на термограмме экзотермический эффект при 500° отвечает фазовому превращению рамсделлита в пиролюзит. Последний при дальнейшем нагревании дает эффекты, типичные для пиролюзита.

3. Строение двуокиси марганца

О строении двуокиси марганца были высказаны [41] различные, иногда весьма противоречивые мнения, так как поведение и свойства этого соединения не всегда согласуются с представлением о наличии в нем четырехвалентного марганца. Так, одни авторы считали ее марганцовой солью марганцовистой кислоты $\text{MnO}_2^+\cdot\text{O}_3\cdot\text{Mn}^{6+}\cdot\text{O}_3$, т. е. $(\text{MnO}_2)_3$; другие рассматривали ее как марганцовистую соль марганцовой кислоты $3\text{Mn}^{2+}\cdot\text{O}\cdot\text{Mn}_2^+\cdot\text{O}_7$, т. е. $(\text{MnO}_2)_5$. Мнение первых основывалось на поведении двуокиси при плавлении ее со щелочами в отсутствие кислорода воздуха; мнение вторых учитывало образование ее при окислении солей закиси перманганатом. Некоторые авторы приписывали пиролюзиту и полианиту строение мanganата марганца $\text{Mn}^{2+}\cdot\text{Mn}^{6+}\cdot\text{O}_4$, считая его производным нормальной марганцовистой кислоты $\text{H}_2\text{Mn}^{6+}\cdot\text{O}_4$. Последнее предположение находится в противоречии с его электропроводностью, которая в данном случае должна была бы быть меньше наблюдаемой.

Однако большинство авторов приписывает двуокиси марганца строение $\text{O}=\text{Mn}^{4+}=\text{O}$, считая, что весь марганец в ней четырехвалентен, причем некоторые из них полагают, что простая формула MnO_2 должна быть утроена или учетверена. Было высказано также мнение, что раствор свежеосажденной двуокиси марганца в концентрированной перекиси

водорода содержит перекись марганца $\text{Mn} \begin{matrix} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{O} \end{matrix}$, изомерную с обычной

двуокисью $O=Mn=O$. Рассчитанное Батнагером и сотрудниками [92] значение магнитного момента из экспериментально найденных данных магнитной восприимчивости двуокиси получилось в хорошем согласии с теоретическим его значением, вычисленным для случая четырехвалентного марганца, отвечающего формуле MnO_2 .

Рентгеновская структура решетки искусственной двуокиси, полученной термическим разложением азотнокислой соли закиси марганца, идентична [149] решетке природного пиролюзита.

В итоге можно сказать, что простейшая формула $Mn^{4+}O_2$ удовлетворяет всем химическим и физико-химическим требованиям и что нет достаточного основания для замены ее какой-либо другой формулой.

4. Физико-химические свойства двуокиси марганца

При изучении изменения магнитной восприимчивости с температурой в ходе кривой, изображающей эту зависимость, наблюдаются [47] разрывы, отвечающие превращениям двуокиси марганца в низшие окислы при нагревании.

Данные о температурах начала диссоциации и получаемой при этом упругости диссоциации двуокиси марганца весьма разноречивы. Они в сильной степени зависят от физических свойств применявшейся при исследовании двуокиси и от условий ее получения. Этот вопрос рассматривается нами ниже (стр. 289).

Восстановимость двуокиси марганца водородом изучалась многими авторами [41, 44], дающими различные температуры для начала этого процесса. Температуры эти колеблются в пределах от 183 до 245°. Было высказано даже мнение, что незначительное восстановление имеет место уже при комнатной температуре.

В частности, Глазером [44] было найдено, что восстановление двуокиси марганца водородом с образованием трехокиси начинается при 183° и идет, постепенно увеличиваясь, в интервале 183—203°. Дальнейшее восстановление образовавшейся трехокиси имеет место в интервале 233—278° с образованием гаусманита светложелтого цвета. Восстановление последнего начинается при 296° и идет в большом интервале температур до 719°.

Двуокись марганца различного происхождения обладает различной устойчивостью по отношению к восстановлению водородом, что послужило [161] даже основанием для выделения различных модификаций двуокиси марганца.

Восстановление двуокиси марганца окисью углерода, также изучавшееся некоторыми авторами [41], происходит уже при температурах ниже 100°. В частности, Саито [64] было найдено, что восстановление двуокиси марганца, полученной термическим разложением азотнокислого марганца, идет с большой скоростью в интервале от 70 до 105° с образованием Mn_3O_4 . Образование промежуточной стадии — трехокиси марганца — установить не удалось. Дальнейшее восстановление Mn_3O_4 до MnO имело место в интервале 250—400°.

По данным А. Кобахидзе и Т. Амбокадзе [162], интенсивное восстановление двуокиси марганца окисью углерода с образованием закиси марганца происходит в интервале температур 400—500°.

В результате изучения теплот восстановления двуокиси марганца окисью углерода Фразером и Грейдером [64] было установлено, что появление при восстановлении промежуточного продукта оранжевого цвета обусловлено образованием карбоната марганца, являющегося продуктом взаимодействия углекислого газа с получающейся закисью марганца.

Двуокись марганца может восстанавливаться также и твердым углеродом. По Тамману и А. Я. Зворыкину [163], реакция начинается при температуре начала сгорания углерода, а для сахарного угля происходит при 460°, а для графита при 550°. Бауклохом и сотрудниками [163] было найдено, что энергичное восстановление MnO_2 цейлонским графитом в вакууме происходит при 600° с образованием Mn_3O_4 .

При растворении в соляной кислоте на холоду двуокись марганца дает темный раствор хлорида четырехвалентного марганца, разлагающегося при нагревании с выделением хлора. В разбавленной серной кислоте двуокись марганца не растворяется, если только не присутствуют органические вещества. Концентрированная серная кислота на холоду действует весьма медленно. При действии горячей концентрированной серной кислоты [41] наблюдается взаимодействие, идущее в две стадии: сначала около 110° происходит образование сульфата трехвалентного марганца с выделением половины активного кислорода по уравнению



затем при более сильном нагревании до кипения идет дальнейшее выделение оставшегося активного кислорода с образованием сернистой соли закиси марганца



Б. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

1. Искусственная безводная двуокись марганца. Получение двуокиси и других оксидов марганца термическим разложением солей

Искусственная безводная двуокись марганца может быть получена термическим разложением на воздухе некоторых соединений марганца, например, солей закиси марганца.

Так как при термическом разложении соединений марганца в зависимости от природы нагреваемого вещества, а также от условий его нагревания может быть получена не только двуокись марганца, но и другие его оксиды, то для характеристики наблюдаемых при нагревании процессов и выяснения природы получаемых при этом соединений нами был проведен термический анализ некоторых солей закиси марганца, из которых в дальнейшем были получены препараты как двуокиси, так и других оксидов марганца.

Здесь приводятся результаты термического исследования на воздухе солей двухвалентного марганца: азотнокислой, хлористой, сернокислой, щавелевокислой и углекислой.

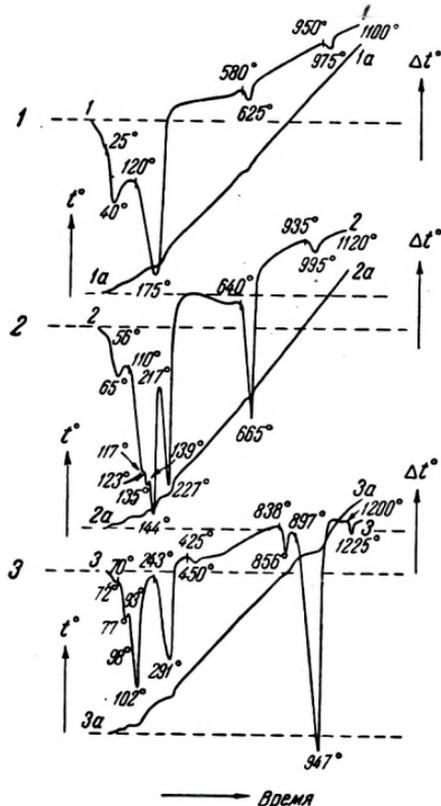
а) *Термический анализ азотнокислого марганца.* Безводная двуокись марганца часто получается термическим разложением азотнокислой соли закиси марганца, температура разложения которой лежит в интервале от 160 до 200°. Многократной обработкой полученной двуокиси марганца концентрированной азотной кислотой можно довести состав препарата почти до теоретического, отвечающего MnO_2 [164]. Рентгеновские данные И. С. Морозова и В. Г. Кузнецова [94], полученные для синтезированного таким образом препарата, приведены в табл. 19 (графа 1).

Для гидратированного препарата азотнокислого марганца состава $Mn(NO_3)_2 \cdot 5,2H_2O$ Дюбуа [86] нашел температуру плавления равной 30°. Препарат плавился в своей кристаллизационной воде, и образования промежуточных гидратов при дальнейшем нагревании не наблюдалось. Получившаяся двуокись марганца после нагревания при 300° имела состав $MnO_{1,95}$ и дала рентгенограмму, свойственную пиролюзиту.

На кривой нагревания азотнокислого марганца Я. Е. Сеферович [165] получил эндотермические эффекты при 25,5 и 35,5°, отвечающие, по мнению автора, температурам плавления шестиводного и трехводного гидрата. Разложение соли имело место при 174°.

Результаты проведенного нами термического исследования солей закиси марганца приведены на фиг. 39 и 40.

Термограмма 1—1 (фиг. 39) отвечает кривой нагревания шестиводного гидрата азотнокислого марганца. Начиная от 25°, гексагидрат плавится в своей кристаллизационной воде; этому процессу отвечает горизонтальная площадка при 25° на обычной кривой 1a—1a. Затем, начинаясь при 120°, и до 175° идет процесс разложения нитрата с выделением окислов азота и образованием двуокиси; этому процессу отвечает второй эндотермический эффект на термограмме при 120—175°. Дальнейшее нагревание до 1100° дает на термограмме два эндотермических эффекта при 580—625° и 950—975°. Эти эффекты типичны для образовавшейся двуокиси марганца и отвечают пиролюзитовому и β-курнакитовому эффектам. Последние, таким образом, свидетельствуют об образовании двуокиси марганца при термическом разложении азотнокислого марганца на воздухе (см подробнее ниже, стр. 160 и фиг. 43).



Фиг. 39. Термограммы солей закиси марганца

1 — шестиводный гидрат азотнокислого марганца $Mn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$; 2 — гидратированный хлористый марганец $MnCl_2 \cdot nH_2O$; 3 — пятиводный гидрат сервокислого марганца $MnSO_4 \cdot 5H_2O$

б) Термический анализ хлористого марганца. Некоторые авторы [41] считают, что при термическом разложении хлористого марганца на воздухе сначала в качестве промежуточного продукта образуется оксихлорид состава $2Mn_2O_3 \cdot MnCl_2$, а затем Mn_2O_3 . Дюбуа [86] при нагревании двухводного гидрата хлористого марганца нашел, что сначала в качестве промежуточных продуктов образуются моногидрат и безводный хлорид. Последний плавится и одновременно разлагается около 600° с образованием продуктов состава в промежутке между MnO_2 и Mn_2O_3 . Продукты эти энергично удерживают хлорид, трудно удаляемый промыванием. Содержание хлорида в конечном продукте получается переменным в зависимости от условий. Последнее обстоятельство не дает возможности принять здесь существование определенных оксихлоридов.

Приведенная на фиг. 39 термограмма 2—2 отвечает полученной нами кривой нагревания слегка расплывшихся кристаллов гидрата хлористого марганца. На кривой вначале имеются пять ясно выраженных эндотермических эффектов при 56—65°, 110—117°, 123—135°, 139—144° и 217—227°,

отвечающих последовательным стадиям разложения исходного препарата. Процесс, как ясно из термограммы, сложный. Первый из этих эффектов, при 56—65°, отвечает, повидимому, выкипанию насыщенного раствора из влажных кристаллов, а последний, при 217—227°, — разложению моногидрата с образованием безводного хлорида. При дальнейшем нагревании на термограмме наблюдается резко выраженный эндотермический эффект при 640—665°, отвечающий плавлению и одновременному разложению безводного хлорида с образованием более или менее окисленных продуктов, по своему составу приближающихся к Mn_2O_3 . Полученная трехокись при дальнейшем нагревании разлагается при 935—995°.

Приведенное объяснение эффектов было сделано нами на основании химических анализов продуктов, нагретых выше каждого из имеющихся на термограмме эффектов.

в) *Термический анализ сернокислого марганца*. По данным некоторых авторов [41], помимо семиводной сернокислой соли закиси марганца существуют еще пяти-, четырех-, трех- и одноводный гидраты.

По Гофману и Ванюкову [166], пятиводный гидрат сернокислого марганца при нагревании дает последовательно двух- и одноводный гидраты, температуры заметного разложения которых отвечают 25, 60 и 152° соответственно. По Дюбуа [86], разложение пятиводного гидрата идет с образованием моногидрата. Разложение последнего имеет место при 200° с образованием безводной соли, диссоциирующей в дальнейшем около 800° с образованием гаусманита, как об этом свидетельствует рентгенограмма препарата, нагретого до 850°.

Е. Нацвлишвили [167] было найдено, что безводный сернокислый марганец при нагревании начинает весьма медленно диссоциировать уже при 700—720°. Процесс значительно ускоряется в интервале температур 800—900° и идет с образованием гаусманита.

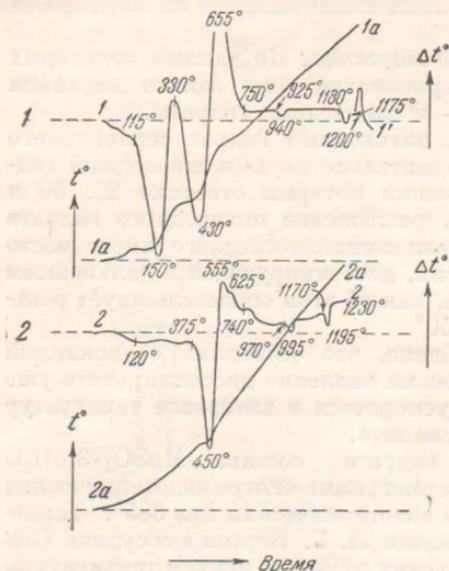
При нагревании на воздухе гидрата состава $MnSO_4 \cdot 3,6H_2O$ Л. Г. Берг [9, стр. 104] получил на термограмме четыре эндотермических эффекта при 75, 95, 225 и 280° и один экзотермический при 385°. Термограмма пятиводного гидрата, проведенная Л. Г. Бергом в сосудике Степанова, дала только четыре эндотермических эффекта, причем температуры в этом случае были ниже, а именно: 40, 60, 95—105 и 240—300°.

На фиг. 39 термограмма 3—3 отвечает полученной нами кривой нагревания пятиводного сернокислого марганца. На термограмме имеются следующие эндотермические эффекты: первый при 70—77°, с явно выраженным переломом при 72°, отвечающий, повидимому, частичному плавлению пятиводного гидрата в своей собственной кристаллизационной воде с образованием одноводного гидрата; второй, при 93—102°, — процессу кипения раствора, насыщенного последней солью, с образованием в конечном итоге моногидрата и третий, при 243—291°, отвечает диссоциации моногидрата с образованием безводного сульфата. Значения температур второго эндотермического эффекта при 93—102°, отвечающие кипению раствора, насыщенного моногидратом, близки к полученным Л. Г. Бергом [9]. При нагревании выше 130°, по данным Л. Г. Берга, образуется моногидрат. Получившийся при 243—291° безводный сернокислый марганец при дальнейшем нагревании диссоциирует с образованием гаусманита, давая на термограмме двойной эндотермический эффект при 838—856° и 897—947°. О том, что в результате последнего процесса образуется гаусманит, свидетельствует имеющийся на термограмме ясно выраженный обратимый гаусманитовый эффект при 1200—1225°. Образование в результате термического разложения сульфата гаусманита, а не курнакита, объясняется тем, что разложение сульфата идет при столь высокой температуре (838—947°), при которой β -курнакит уже неустойчив и также разлагается

с образованием гаусманита. Образование последнего при разложении сульфата закиси марганца наблюдали также Мур, Эллис и Селвуд [37]. Помимо указанных выше термических эффектов на термограмме пмеется еще слабый эндотермический эффект при 425—450°, значение которого пока не ясно.

г) *Термический анализ щавелевокислого марганца.* По Дюбуа [86], при нагревании двухводного гидрата щавелевокислого марганца сначала происходит его обезвоживание, а затем окисление с образованием окисла состава $MnO_{1,60}$, дающего рентгенограмму $\alpha-Mn_2O_3$. Автор полагает, что это окисел состава $MnO_{1,60}$ является смесью $\alpha-Mn_2O_3$ и MnO_2 .

Выше, на фиг. 2, были приведены вакуумные термограммы (кривые 2—2 и 3—3) для двухводного гидрата щавелевокислого марганца. Эти кривые



Фиг. 40. Термограммы солей закиси марганца

1 — двухводный гидрат щавелевокислого марганца $MnC_2O_4 \cdot 2H_2O$; 2 — углекислый марганец $MnCO_3$.

конечным продуктом окисления щавелевокислого марганца, при продолжительном выдерживании его при 450° на воздухе, является α -модификация трехокси марганца, разлагающаяся при нагревании при 680—780° (см. кривые 3—3 и 4—4, фиг. 7).

Как ясно из рассмотрения термограммы 1—1 (фиг. 40), конец экзотермического эффекта лежит здесь при 750°, и, таким образом, эндотермического эффекта диссоциации $\alpha-Mn_2O_3$ здесь мы не наблюдаем, так как он перекрывается экзотермическим эффектом окисления.

При дальнейшем нагревании на термограмме 1—1 (фиг. 40) имеются два эндотермических эффекта при 925—940° и 1180—1200°. Первый из этих эффектов выражен слабо и отвечает диссоциации β -курнакита, частично образовавшегося в процессе окисления; второй эффект гаусманитовый.

д) *Термический анализ углекислого марганца.* Нами уже было показано [9, стр. 9], что при термическом разложении природного карбоната марганца (родохрозита) на воздухе на его термограмме получают следующие эффекты: сначала идет эндотермический эффект диссоциации

свидетельствуют о последовательном ходе процесса его диссоциации: сначала, при 115—130°, удаляются две молекулы воды, а затем, при 342—410°, происходит диссоциация самого окисла с образованием закиси марганца.

На фиг. 40 кривая 1—1 отвечает полученной нами термограмме двухводного гидрата щавелевокислого марганца при нагревании на воздухе. На этой термограмме, как и на термограмме, записанной в вакууме, при 115—150° имеется резко выраженный эндотермический эффект диссоциации двухводного гидрата с образованием безводной щавелевокислой соли, которая затем разлагается, давая на термограмме эндотермический эффект при 330—430°. Получающаяся в итоге разложения закись марганца окисляется кислородом воздуха с образованием высших окислов, давая на термограмме резко выраженный экзотермический эффект с максимумом при 655°.

Как мы видели выше (стр. 30), конечным продуктом окисления щавелевокислого марганца, при продолжительном выдерживании его при 450° на воздухе, является α -модификация трехокси марганца, разлагающаяся при нагревании при 680—780° (см. кривые 3—3 и 4—4, фиг. 7).

Как ясно из рассмотрения термограммы 1—1 (фиг. 40), конец экзотермического эффекта лежит здесь при 750°, и, таким образом, эндотермического эффекта диссоциации $\alpha-Mn_2O_3$ здесь мы не наблюдаем, так как он перекрывается экзотермическим эффектом окисления.

При дальнейшем нагревании на термограмме 1—1 (фиг. 40) имеются два эндотермических эффекта при 925—940° и 1180—1200°. Первый из этих эффектов выражен слабо и отвечает диссоциации β -курнакита, частично образовавшегося в процессе окисления; второй эффект гаусманитовый.

д) *Термический анализ углекислого марганца.* Нами уже было показано [9, стр. 9], что при термическом разложении природного карбоната марганца (родохрозита) на воздухе на его термограмме получают следующие эффекты: сначала идет эндотермический эффект диссоциации

карбоната при 472—593°, за которым следует резко выраженный экзотермический эффект при 733—782°, отвечающий окислению закиси марганца, образовавшейся в результате диссоциации карбоната. Дюбуа [86] считает, что нагревание карбоната марганца дает продукты непостоянного состава. Так, например, в одном из опытов нагревание карбоната на воздухе дало продукт состава $MnO_{1,88}$, являющийся, по мнению автора, смесью β - MnO_2 и MnO .

Выше, на фиг. 2, нами была приведена термограмма 1—1, отвечающая нагреванию синтетического углекислого марганца в вакууме. На кривой имеется только один эндотермический эффект при 345—412°, отвечающий диссоциации карбоната с образованием закиси марганца.

На фиг. 40 кривая 2—2 отвечает полученной нами термограмме синтетического карбоната марганца при нагревании его на воздухе. Вначале около 120° имеется слабо выраженный эндотермический эффект, отвечающий удалению небольшого количества воды, заключающейся в препарате, так как перед опытом он был высушен лишь в эксикаторе над серной кислотой при комнатной температуре. Резко выраженный эндотермический эффект при 375—450° отвечает процессу диссоциации карбоната с образованием закиси марганца. Последняя окисляется кислородом воздуха, что сразу же за эндотермическим эффектом диссоциации дает резкий экзотермический эффект окисления с максимумом при 555°. В результате окисления образуются препараты, отвечающие по своей физико-химической природе α -курнакиту (α -курнакитовому твердому раствору). При дальнейшем нагревании на термограмме имеются эндотермические эффекты при 625—740° и 970—995° и β -гаусманитовый при 1170—1195°. Из них первый, при 625—740°, отвечает диссоциации α -курнакита. Появление же эффекта при 970—995°, отвечающего по своему положению диссоциации β -курнакита, свидетельствует о частичном образовании его при нагревании. Таким образом, рассмотрение термограммы процесса нагревания углекислого марганца на воздухе показывает, что при нагревании его в данных условиях вслед за процессом диссоциации идет процесс окисления продукта диссоциации с образованием α - и β -курнакита, разлагающихся при дальнейшем нагревании с образованием гаусманита.

2. Природная двуокись марганца — пиролюзит

В нашей работе [34] были опубликованы результаты физико-химического изучения образцов пиролюзита (полианита) различных месторождений. Термограммы их оказались характерными и позволили судить о природе процессов, имеющих место при их нагревании.

На фиг. 41 представлены три термограммы образца природного пиролюзита 1/147 (табл. 18), полученные в различных условиях. Образец представлял собой хрупкие радиально-лучистые агрегаты железо-черного цвета с полуметаллическим блеском, черной бархатной чертой, неровным изломом и твердостью около 1,5. Анализ образца приведен в табл. 18 (стр. 158). На термограмме 1—1, записанной на воздухе, два первых эндотермических эффекта отвечают удалению активного кислорода и последовательным стадиям диссоциации двуокиси. Из них первый, при 598—684°, отвечает диссоциации двуокиси с образованием β -курнакита. Как уже указывалось выше, эффект этот назван нами пиролюзитовым. Второй эндотермический эффект при 969—1056°, отвечает разложению β -курнакита с образованием β -гаусманита. Третий эндотермический эффект, при 1182—1225°, который, как показывает кривая охлаждения 1'—1', обратим и отвечает полиморфному превращению β - $Mn_2O_4 \rightleftharpoons \gamma$ - Mn_2O_4 .

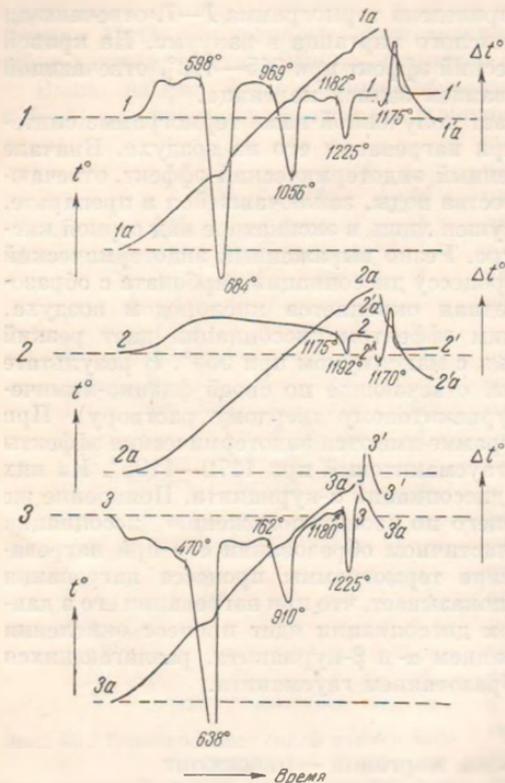
Рентгенограмма образца 1/147 вполне идентична рентгенограмме образца природного пиролюзита (полианита) 5/201 (табл. 19, графа 3).

На кривой вторичного нагревания того же образца 2—2' и соответствующей кривой охлаждения 2'—2'' тоже имеются резко выраженные гаусманитовые эффекты первой кривой.

Последняя кривая 3—3' (фиг. 41) отвечает вакуумной термограмме того же

образца. На ней имеются те же три эндотермических эффекта, что и на кривой нагревания на воздухе, только два первых эндотермических эффекта расположены здесь, как и следовало ожидать, при несколько более низких температурах (470—638° и 762—910°). Для третьего эффекта, при 1180—1225°, никакого смещения температуры не наблюдается.

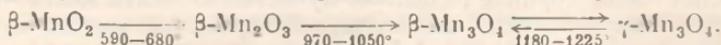
Нагревание в тензиэвидиометре в вакууме до 1200° навески образца 1/147, предварительно прокаленной в течение 6 час. при 1050°, не дало никакого увеличения давления в приборе, что должно было быть в случае диссоциации $\beta\text{-Mn}_3\text{O}_4$ с выделением кислорода и образованием закиси марганца. Химический анализ исследуемого образца пиролюзита, прокаленного при 1050° как до нагрева в вакууме, так и после него, не показал заметного изменения в содержании активного кислорода. Все это свидетельствует о том, что последнее превращение не связано с диссоциацией $\beta\text{-Mn}_3\text{O}_4$, как принимают Хонда и Соне [47] и другие авторы, а отвечает его полиморфному превращению в $\gamma\text{-Mn}_3\text{O}_4$.



Фиг. 41. Термограммы природного крупнокристаллического пиролюзита $\beta\text{-MnO}_2$

1 — образец 1/147 на Ильфельда (Гарц), нагревание на воздухе; 2 — то же, вторичный нагрев; 3 — то же, нагревание в вакууме

природного пиролюзита, таким образом, может быть представлен схемой



Приведенные данные о последовательном ходе процесса диссоциации пиролюзита и природа получающихся при этом фаз подтверждены химическими анализами и исследованием рентгенограмм образцов до и после каждого из термических эффектов.

В. ВЫВОДЫ

Безводная двуокись марганца — β -модификация MnO_2 с тетрагональной решеткой типа рутила может быть получена синтетически нагреванием на воздухе азотнокислой соли закиси марганца до температур,

лежащих ниже температуры диссоциации двуокиси (около 500°). Нагревание на воздухе других соединений закиси марганца в обычных условиях ведет к образованию менее окисленных соединений. Так, нагревание углекислой, хлористой и щавелевокислой солей дает смесь α - и β -курнакита, а нагревание сернокислой соли закиси марганца приводит к образованию β -гаусманита.

Естественная двуокись марганца — пиролюзит по своей физико-химической природе вполне аналогична синтетической, полученной термическим разложением азотнокислой соли. Она дает одинаковые с последней термограммы и рентгенограммы. На дифференциальных термограммах обе они имеют по три эндотермических эффекта: пиролюзитовый при ~ 590 — 680° , β -курнакитовый при 940 — 1025° и β -гаусманитовый при 1180 — 1220° . Параметры тетрагональной решетки равны: $a = 4,398 \text{ \AA}$; $c = 2,867 \text{ \AA}$ и $c/a = 0,6519$. Магнитная восприимчивость при 25° равна $27 \cdot 10^{-6}$.

Наряду с пиролюзитом — тетрагональной модификацией MnO_2 , в природных условиях найдена ромбическая модификация MnO_2 — рамсделлит с параметрами, равными: $a = 4,533 \text{ \AA}$, $b = 9,27 \text{ \AA}$ и $c = 2,866 \text{ \AA}$. Рамсделлит устойчив при нагревании до температуры около 300° . При последней температуре ромбическая решетка рамсделлита переходит в тетрагональную решетку пиролюзита.

Свойства и природа различных модификаций двуокиси марганца более подробно рассмотрены нами ниже.

ХИ. ГИДРАТИРОВАННАЯ ДВУОКИСЬ МАРГАНЦА

А. ОБЩИЙ ОБЗОР

Двуокись марганца, получаемая мокрым путем, может содержать большее или меньшее количество воды в зависимости от условий получения и сушки. Вопрос о природе связи этой воды и наличия здесь гидратов определенного состава до настоящего времени не был решен. Получаемые при осаждении осадки двуокиси марганца наряду с водой могут содержать еще различные количества посторонних окислов или низших окислов марганца. В связи с последним содержание кислорода в них редко достигает теоретического количества, отвечающего формуле MnO_2 .

Среди методов получения гидратированной двуокиси марганца мокрым путем могут быть выделены две основные группы:

а) окисление соединений низшей валентности марганца; сюда же может быть отнесен метод получения ее посредством выделения из растворов электролизом;

б) восстановление соединений высшей валентности марганца; сюда же может быть отнесен метод получения ее посредством разложения манганатов и перманганатов кислотами.

Образование гидратированной двуокиси марганца имеет место и при гидролизе солей четырехвалентного, а также при разложении солей трехвалентного марганца.

1. Получение гидратированной двуокиси марганца окислением соединений низшей валентности

При получении гидратированной двуокиси марганца окислением соединений низшей валентности в качестве окислителей применяют: кислород воздуха, озон, перекись водорода, бром, хлор, хлорноватистую кислоту и ее соли, персульфаты, азотную кислоту, азотную кислоту с хлорноватокалиевой солью, перманганат калия и пр.

Один из давно известных методов получения гидратированной двуокиси марганца [40, 41] — это получение ее окислением углекислого марганца при 260° кислородом воздуха с последующей обработкой полученного продукта горячей азотной или разбавленной соляной кислотами. В старом методе получения хлора действием соляной кислоты на пиролюзит двуокись марганца, расходуемая в этом процессе, получается обратно обработкой концентрированного раствора хлористого марганца гашеной известью. Образовавшийся при этом гидрат закиси марганца окисляется затем кислородом воздуха, продуваемого через раствор, нагретый до $50-60^\circ$.

При действии озона на концентрированные растворы солей закиси марганца образуются бурые осадки, более или менее приближающиеся по своему составу к гидратированной двуокиси. Действие озона на слабые сернистые растворы двухвалентного марганца и образование при этом

гидратированной двуокиси наблюдали Л. Н. Каштанов и О. Н. Олещук [168]. Имеется указание на то, что при действии озона на уксуснокислые растворы двухвалентного марганца происходит количественное осаждение гидратированной двуокиси марганца [41].

Из уксуснокислых растворов двуокись марганца может быть осаждена не только озоном, но и перекисью водорода. Последняя осаждает ее как из уксуснокислых, так и из аммиачных растворов.

Для окисления солей закиси марганца применяли также жидкий бром, соли его кислородных производных и бромноватую кислоту. Некоторые авторы применяли вместо брома хлор.

Препараты, полученные при осаждении хлором или бромом [43], обычно содержат щелочи или другие окислы, которые не могут быть удалены простым отмыванием.

Козлов и Вольфсон [42] при разработке метода получения активной двуокиси марганца нашли, что реакцию окисления гидрата закиси марганца хлором в щелочном растворе невозможно довести до конца, так как при продолжительном хлорировании происходит образование перманганата щелочного металла. Процесс хлорирования, таким образом, необходимо заканчивать, пока в растворе еще остается небольшое количество ионов двухвалентного марганца.

Некоторые авторы [40, 41] применяли для осаждения гидратированной двуокиси марганца гипохлориты натрия и кальция. Однако полученные при этом осадки заключали в себе натрий и кальций. Содержание окиси кальция доходило иногда до 11,8%, хотя содержание в них активного кислорода и отвечало формуле MnO_2 .

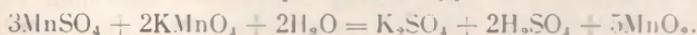
Е. и В. Климченко [169] вместо гипохлоритов применяли для окисления хлорноватистую кислоту без добавления щелочи.

Гидратированная двуокись марганца может быть получена также окислением раствора сернокислой соли закиси марганца персульфатом аммония [170]. Образование ее имеет место и при окислении солей двухвалентного марганца азотной кислотой с хлорноватокислым натрием или калием [171]. По данным В. Ильинского и Н. Лапина [171], полученная последним методом двуокись марганца является хорошим деполаризатором в элементах.

Образование гидратированной двуокиси марганца происходит и при применении одной только азотной кислоты. Раствор при этом не должен содержать ионов хлора или сульфата, и тогда весь марганец получается в осадке в четырехвалентной форме, так что содержание его может быть подсчитано по активному кислороду. Однако некоторые авторы [41] указывают, что осадок в этом случае не свободен от посторонних окислов и в конце осаждения заметна склонность к образованию небольшого количества перманганата.

Гидратированная двуокись образуется также при окислении солей закиси марганца в нейтральной или кислой среде перманганатом калия. Реакция эта имеет большое значение, так как применяется в аналитической химии для количественного определения солей закиси марганца.

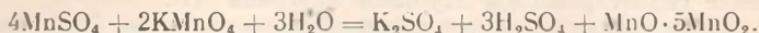
Обычно считают, что она протекает по уравнению



Изучением ее занимались многие авторы, например, Дюбуа [86].

Горге [172] полагает, что образование гидратированной двуокиси по приведенному выше уравнению имеет место лишь в том случае, если раствор соли закиси марганца постепенно прибавлять к раствору перманганата калия и образующуюся при этом кислоту нейтрализовать карбонатом кальция. При обратном порядке сливания растворов, т. е. при добавлении

перманганата к раствору соли закиси марганца, реакция протекает иным путем; при этом образуются менее окисленные осадки, например, состава $MnO \cdot 5MnO_2$, по уравнению



При применении концентрированных растворов хлористого марганца и перманганата калия происходит выделение хлора вследствие взаимодействия образующейся соляной кислоты с осадком двуокиси.

Во избежание адсорбции ионов двухвалентного марганца осадком двуокиси рекомендуют [32] вести окисление в присутствии ионов других двухвалентных металлов, например, цинка. [На этом] основан количественный объемный метод определения солей закиси марганца, когда титрование перманганатом ведут в растворе, нейтрализованном окисью цинка.

Если при взаимодействии перманганата калия с растворами солей закиси марганца присутствует избыток кислоты, то гидратированная двуокись или совсем не образуется или образуется только в небольшом количестве.

В американском стандартном методе приготовления активной гидратированной двуокиси марганца [173] рекомендуется проводить окисление серноокислого марганца в виде тонкой взвеси в 77%-ной серной кислоте порошкообразным перманганатом калия при температурах от 55 до 75°. Такое окисление можно проводить и в растворе азотной кислоты [174]. В последнем случае, как утверждают, получаются продукты, близкие по составу к MnO_2 , не содержащие калия. Вместо сильных неорганических кислот здесь может быть применена также и уксусная кислота [68].

Далее нами подробно будет рассмотрена физико-химическая природа осадков, получающихся при применении некоторых перечисленных выше методов синтеза. При этом будет показано, что во многих случаях здесь, на самом деле, образуется не чистая двуокись марганца, а смеси ее со сложными оксидами или перманганитами, содержащими ионы марганца различной валентности и другие металлы.

2. Электролитическое получение двуокиси марганца

Исследования [41] показали, что при электролизе различных солей закиси марганца в зависимости от условий опыта (природы и концентрации раствора, его кислотности, плотности тока и т. п.) могут образовываться как растворимые соли трех-, четырех- и семивалентного марганца, так и осадки гидратированной двуокиси. Образование гидратированной двуокиси происходит при электролизе слегка кислых растворов серноокислой, азотнокислой, хлористой, хлорноватокислой, уксуснокислой, фосфорнокислой и других солей закиси марганца. Состав и свойства получаемых при этом осадков зависят от условий проведения опытов.

По данным В. И. Ильинского и Н. Лапина [171], для получения чистой двуокиси марганца при электролизе хлористого марганца надо вести процесс при повышенной температуре с применением платинового анода. Этими же авторами разработаны условия получения двуокиси марганца электролизом его серноокислого раствора, полученного выщелачиванием серной кислотой продукта обжига смеси пиролюзита с антрацитом при 850—900°.

Государственным институтом прикладной химии [175, 176] разработан метод получения двуокиси марганца электролизом растворов серноокислого марганца, образуемых растворением в разбавленной серной кислоте про-

дуктов восстановления природного пиролюзита углем при 500—600°. На основании изучения механизма образования двуокиси марганца было показано, что процесс окисления двухвалентного марганца на аноде в сернокислой среде протекает с промежуточным образованием трехвалентного марганца.

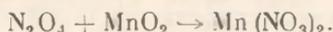
В концентрированных кислотных растворах образование ионов четырехвалентного марганца в заметных количествах возможно лишь тогда, когда весь двухвалентный марганец уже окислился до трехвалентного.

В слабокислой среде идет образование двуокиси благодаря гидролизу сернокислого трехвалентного марганца с образованием двух- и четырехвалентного марганца по реакции



Равновесие здесь сдвигается вправо по мере ухода ионов четырехвалентного марганца в твердую фазу в виде осадка двуокиси марганца.

Была показана также возможность получения чистой двуокиси марганца из азотнокислых растворов. Пиролюзит в азотной кислоте нерастворим. Однако если вести электролиз азотной кислоты и в катодное пространство электролизера добавить тонко измельченный пиролюзит, то азотная кислота будет восстанавливаться до окислов азота. Последние, находясь еще в растворенном состоянии, взаимодействуют с пиролюзитом с образованием азотнокислого марганца по схеме



Азотнокислый марганец окисляется на аноде до двуокиси марганца и азотная кислота регенерируется. Таким образом, давая в катодное пространство природный пиролюзит, мы в анодном будем получать чистую двуокись, и процесс сведется как бы только к очищению пиролюзита.

Показана также возможность одновременного получения металлического марганца на катоде и двуокиси марганца на аноде из сернокислых растворов закиси марганца.

Способ электролиза сульфата марганца, полученного выщелачиванием кавказских марганцовых руд сернистым газом или растворением восстановленной руды в серной кислоте, дает также Р. И. Агладзе [177].

Рассмотрение имеющихся литературных данных показывает, что наиболее полно изучены условия получения металлического марганца и его двуокиси при электролизе сернокислых растворов. Состав двуокиси, получаемой при электролизе, значительно колеблется и, по мнению некоторых авторов [164], получить чистую двуокись электролизом невозможно.

3. Получение гидратированной двуокиси восстановлением соединений высшей валентности

Обычно считают, что гидратированная двуокись марганца может быть получена также восстановлением соединений марганца высшей валентности [178]. При этом всегда исходят из растворов перманганата калия, который в некоторых случаях применяют также и в порошкообразном виде. Восстановление производят различными как неорганическими, так и органическими реагентами. Колебания в составе и свойствах получаемой при этом двуокиси зависят от условий восстановления (концентрации перманганата калия, природы восстановителя, температуры и пр.).

При изучении реакции восстановления перманганата калия элементарным водородом в различных средах [179,180] было найдено, что при восстановлении в кислой среде происходит образование тонкодисперсного осадка двуокиси, а восстановление в нейтральной среде приводит

к образованию коллоидальной двуокиси марганца, коагулирующей при прибавлении электролита. В щелочных растворах тоже образуется коллоидальный раствор, который, однако, помимо двуокиси марганца, заключает в себе еще марганат калия. Так как при восстановлении перманганата калия перекисью водорода в нейтральной среде происходит образование щелочи, то для ее нейтрализации иногда добавляют к раствору эквивалентное количество азотной кислоты.

В качестве восстановителей помимо элементарного водорода могут быть применены также и многие другие вещества. Грёгер [181, 178] провел опыты по восстановлению 1- и 0,1%-ных растворов перманганата калия подистым калием, сульфитом и гипосульфитом натрия и органическими восстановителями: шавелевой кислотой, метиловым, этиловым и пропиловым спиртами, глицерином и ацетоном. Опыты по восстановлению были проведены в кислой и нейтральной средах. При изучении влияния отдельных факторов на состав получаемой двуокиси автор пришел к выводу, что наиболее существенное влияние оказывают природа восстановителя и реакция среды. Кислая реакция последней приводит обычно к образованию двуокиси с большим содержанием активного кислорода. Получаемые при восстановлении перманганата калия осадки обычно содержат в своем составе калий. В зависимости от условий осаждения число атомов кислорода, приходящееся на 1 атом марганца, в осадках колебалось в пределах от 1,60 до 1,99.

При восстановлении теплых растворов перманганата калия метиловым спиртом обычно получают грубо дисперсный, быстро оседающий осадок. Восстановление растворов перманганата аммония на холоду дает [182] тонкодисперсный активный препарат. Способность непредельных углеводов восстанавливать на холоду нейтральные щелочные растворы перманганата калия с образованием двуокиси марганца используют в органической химии для доказательства наличия ненасыщенных соединений.

Нам будет показано ниже, что во всех случаях восстановления соединений марганца высшей валентности (в частности, перманганата калия), как и в некоторых случаях окисления соединений низшей валентности, получаются осадки не двуокиси марганца, а сложные окислы или перманганиты, содержащие посторонние металлы. В большинстве случаев осадки эти отвечают смесям обоих вышеуказанных соединений двуокиси марганца и перманганита.

4. Получение гидратированной двуокиси марганца разложением манганатов и перманганатов кислотами

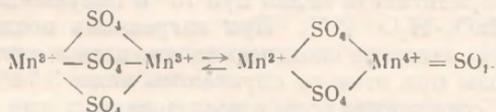
Гидратированная двуокись марганца, как полагают, может быть получена также разложением перманганата и манганата калия избытком серной или азотной кислот. При этом одни авторы [182] получали ее постепенным вливанием в воду раствора перманганата в серной кислоте; другие [184] — действием на порошок перманганата охлажденной 30%-ной серной кислотой. Полученная в этих условиях марганцовая кислота разлагается при продолжительном стоянии с образованием двуокиси и с выделением кислорода. По прекращении выделения эту смесь вливают в большой объем воды и затем промывают. Приготовленные таким образом препараты двуокиси весьма активны [174]. Был разработан также метод получения активной двуокиси марганца разложением твердого перманганата калия концентрированной азотной кислотой и раствором перманганата оксида азота. По данным Дюбуа [86], гидратированная двуокись может быть получена помимо других методов самопроизвольным разложением марганцовой кислоты на свету.

Нами будет показано ниже, что при разложении перманганатов кислотами, как и в случае восстановления их различными восстановителями, образующиеся препараты не отвечают чистой двуокиси марганца, а представляют собой ее смесь с полиперманганитами.

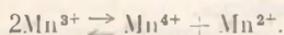
5. Другие методы получения гидратированной двуокиси марганца

Из других методов получения гидратированной двуокиси укажем на кипячение с азотной кислотой закиси, гидрата закиси или какого-либо окисла марганца состава, промежуточного между закисью и двуокисью марганца [41]. Наряду с осадком гидратированной двуокиси, по составу, приближающемуся к $MnO_2 \cdot nH_2O$, здесь получается раствор азотно-кислой соли закиси марганца.

Образование осадков гидратированной двуокиси марганца имеет место также при гидролизе соединений трех- и четырехвалентного марганца. При этом, наряду с осадками гидратированной двуокиси, в растворе образуются соли двухвалентного марганца. Некоторые авторы [41] считают, что растворы, содержащие одни только ионы трех- или четырехвалентного марганца, вообще не могут существовать. В них всегда имеются в равновесии ионы двух-, трех- и четырехвалентного марганца. При этом, по Саму [117], в растворе существуют два рода молекул: молекулы трехвалентного марганца и молекулы, содержащие одновременно двух- и четырехвалентный марганец, находящиеся в равновесии по схеме (в случае сульфатов)



На основании изучения нормальных потенциалов окисления Грубе и Губерих [119] доказали, что в кислых растворах между сульфатами двух-, трех- и четырехвалентного марганца, действительно, существует равновесие по схеме



Условия этого равновесия были изучены также С. В. Горбачевым и Е. Е. Шпитальским [183]. Оно зависит от концентрации ионов марганца и от кислотности раствора. С увеличением последней равновесие сдвигается влево. При разбавлении растворов водой равновесие сдвигается вправо, и гидролиз практически идет до конца.

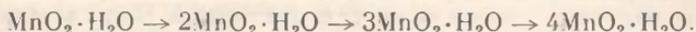
Процессы гидролиза ионов трех- и четырехвалентного марганца играют основную роль при получении гидратированной двуокиси различными методами, как, например, при окислении суспензии сернокислого марганца в концентрированной серной кислоте (стандартный американский способ [173]), при разложении перманганата серной кислотой [184] и при получении активной двуокиси по способу Государственного института прикладной химии [175]. При получении активной двуокиси марганца по этому способу, предложенному С. С. Марковым и Е. А. Кремлевой [175], продукт обжига природного пиролюзита при 700—750° выщелачивают разбавленной серной кислотой.

В результате тех же процессов гидролиза идет образование гидратированной двуокиси при разбавлении водой бурых растворов, получаемых после растворения высших окислов марганца в концентрированной соляной кислоте [43], при обработке разбавленной серной кислотой двойной соли трехвалентного марганца и калия [116] и др.

6. Состав и физико-химические свойства гидратированной двуокиси марганца

Как показывают аналитические исследования, содержание кислорода в получаемых при окислении осадках гидратированной двуокиси часто не отвечает формуле MnO_2 , и число атомов кислорода, рассчитанное на 1 атом марганца, обычно меньше двух. При наличии в растворе во время осаждения солей посторонних металлов осадок обычно содержит окислы этих металлов, а также и низшие окислы марганца, что дает пониженное содержание активного кислорода в получаемых осадках.

Содержание воды в гидратированной двуокиси меняется в широких пределах. При получении двуокиси марганца кипячением его окислов с азотной кислотой содержание воды часто отвечает 1 молю на 1 моль двуокиси марганца [43]. При выдерживании полученного таким образом осадка над концентрированной серной кислотой происходит очень медленная потеря воды, которая заканчивается только по истечении нескольких месяцев. Некоторые полагают [43], что при такой постепенной потере воды обезвоживание идет с образованием промежуточных гидратов по схеме



Однако вода не удаляется полностью даже при нагревании до 200° , а при 210° уже начинается удаление незначительного количества активного кислорода.

Для гидратированной двуокиси, полученной пропусканием сернистого газа в раствор перманганата калия при 75° и высушенной при $100-105^\circ$, дают состав $MnO_2 \cdot H_2O$ [21]. При нагревании последнего препарата при $200-225^\circ$ здесь также наблюдалось начало потери активного кислорода, а содержание воды при этом не спускалось ниже 3,74%. По Друкеру и Хюттнеру [185], содержание воды в исследованных ими препаратах менялось непрерывно от 6,7% при 100° до 0,3% при 700° . Однако другие авторы полагают [41], что вся вода из гидратированной двуокиси может быть полностью удалена уже при 200° . Содержание воды в различных препаратах, вообще говоря, переменное и зависит от условий их получения и последующей термической обработки.

Наряду с переменным содержанием воды в препаратах гидратированной двуокиси, в зависимости от условий, наблюдается также различное содержание калия, низших окислов марганца и окислов посторонних металлов. Так, например, состав препаратов, получаемых при взаимодействии растворов солей закиси марганца с манганатом или перманганатом калия, колеблется [41] от $2MnO_2 \cdot 3MnO$ до $5MnO_2 \cdot MnO$, т. е. от $MnO_{1,40}$ до $MnO_{1,83}$.

Для состава осадка, полученного действием крепкой серной кислоты на порошок перманганата калия, дается [41] формула $10MnO_2 \cdot MnO \cdot 22,5H_2O$. Некоторые авторы [43], учитывая содержание калия для полученных ими гидратированных двуокисей, приводят формулы $8MnO_2 \cdot K_2O \cdot 3H_2O$ и $9MnO_2 \cdot 3MnO \cdot K_2O$.

Составы осадков, полученных при разбавлении водой раствора высших окислов марганца в концентрированной соляной кислоте, колеблются в пределах между 16 и $36MnO_2$ на $5MnO$, т. е. от $MnO_{1,76}$ до $MnO_{1,88}$ и рассматриваются как промежуточные ступени окисления различных окислов. При действии перекиси водорода на гидрат закиси марганца получаются препараты в интервале между Mn_2O_3 и Mn_3O_8 , т. е. от $MnO_{1,50}$ до $MnO_{1,60}$.

Считают также [41], что препараты, образующиеся при реакциях восстановления или окисления с участием перманганата калия, могут быть рассматриваемы как манганаты и перманганаты. В первом случае

им приписывают составы $3\text{MnO} \cdot \text{MnO}_3$, $4\text{MnO} \cdot \text{MnO}_3$ и $5\text{MnO} \cdot \text{MnO}_3$, а во втором — $3\text{MnO} \cdot \text{Mn}_2\text{O}_7$, $4\text{MnO} \cdot \text{Mn}_2\text{O}_7$ и $5\text{MnO} \cdot \text{Mn}_2\text{O}_7$. Три последних соединения были получены Гюйаром [186] добавлением определенного количества эквивалентов соли закиси марганца к одному эквиваленту перманганата калия. Гюйар полагает, что при взаимодействии сульфата закиси марганца с перманганатом образуются соединения с определенным соотношением между MnO и Mn_2O_7 .

В последнее время Д. Жаткаром и Майнкармом [187] для подтверждения последней гипотезы Гюйара было проведено изучение реакции взаимодействия сульфата закиси марганца с перманганатом методом потенциометрического титрования. На полученных авторами кривых имелся ряд пиков, часть которых по своему положению отвечала составам общепринятых определенных оксидов марганца (MnO_3 , MnO_2 , Mn_2O_3 и Mn_3O_4), другие же — соединениям, мало исследованным или совсем не описанным в литературе.

По Грёгеру [181], составы препаратов, полученных восстановлением 1- и 0,1%-ных растворов перманганата калия различными неорганическими и органическими восстановителями, колебались, как уже указывалось выше, в зависимости от условий в пределах от $\text{MnO}_{1,60}$ до $\text{MnO}_{1,99}$.

Содержание двуокиси марганца в синтезированных различными авторами соединениях получают обычно расчетным путем из экспериментально определяемого общего содержания марганца и активного кислорода. Рассчитанное таким образом количество атомов кислорода x , приходящееся на 1 атом марганца, в формуле MnO_x показывает значительные колебания. Некоторые из полученных различным образом оксидов рассматриваются как соединения определенного сложного состава, промежуточного между MnO и MnO_2 . Общее число приводимых в литературе [188] таких «промежуточных оксидов» достигает 150.

Попов и Риддик [164] на основании сравнительного изучения препаратов двуокиси, полученных термическим разложением азотнокислого марганца, и препаратов, полученных электролизом растворов азотнокислого марганца, пришли к выводу, что электролизом вообще невозможно приготовить химически чистую двуокись. Последняя всегда содержит примеси оксидов марганца низшей валентности. Весьма чистую двуокись, не содержащую примеси низших оксидов марганца, им удалось получить лишь после многократной обработки азотной кислотой осадка, полученного разложением азотнокислого марганца при 160° .

По данным Желозо [188], препараты гидратированной «псевдодвуокиси» марганца, образующиеся при восстановлении перманганата солями закиси марганца и другими восстановителями, не являются соединениями определенного стехиометрического состава. Их состав определяется условиями синтеза и в зависимости от кислотности растворов при осаждении, концентрации солей и температуры может меняться непрерывно, отвечая общей формуле $x\text{MnO}_2 \cdot y\text{MnO} \cdot z\text{MeO}$, где коэффициенты x , y , z , — переменные величины, а Me отвечает катиону металла, отличающемуся от марганца.

Наблюдаемые значительные колебания состава препаратов могут быть вызваны многими причинами, основные из которых [86] следующие:

- 1) образование манганитов марганца и других металлов;
- 2) адсорбция гидратированной двуокисью низших оксидов марганца или оксидов других металлов;
- 3) образование твердых растворов между двуокисью и низшими оксидами марганца или оксидами других металлов и, наконец,
- 4) образование механических смесей между упомянутыми выше соединениями.

Остановимся вкратце на рассмотрении приведенных четырех причин.

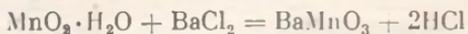
1. Наряду с гидратированной двуокисью при осаждении ее может иметь место образование соединений, являющихся сложными окислами, или, как полагают некоторые авторы, соединениями, производными от четырехвалентного марганца общей формулы $n\text{MnO}_2 \cdot \text{MnO}$.

Гидратированная двуокись обладает довольно ясно выраженными кислотными свойствами. Она окрашивает лакмусовую бумагу в красный цвет. Для растворимости гидратированной двуокиси марганца при 20° приводят значение, равное 0,43 мг в 1 л.

Гидратированная двуокись может быть рассматриваема [172] как марганцоватистая кислота H_2MnO_3 , ангидридом которой является безводная двуокись MnO_2 . Кислота эта может давать соли, которые в литературе носят название манганитов. Это название совпадает с названием минерала манганита, являющегося моногидратом окиси трехвалентного марганца. Кислые свойства марганцоватистой кислоты весьма слабо выражены; она имеет большую склонность к полимеризации и образованию иногда весьма сложных соединений, которые можно назвать полиперманганитами (см. ниже, стр. 193).

Согласно мнению некоторых авторов [32], эта кислота разлагает растворимые и нерастворимые углекислые, уксуснокислые и даже сернокислые соли и переводит нейтральные растворы солей щелочных и щелочноземельных металлов в явно кислые [189]. В последнем случае мы имеем дело или с явлением «гидролитической» адсорбции согласно С. Липатову [190], когда адсорбируется больше оснований, чем кислоты, или же с обменной адсорбцией [191]. Подобно гелю кремнезема, двуокись марганца при соприкосновении с водой заряжается отрицательно. При внесении двуокиси в нейтральный раствор соли катионы ее адсорбируются, что приводит к кислой реакции раствора.

Изучение адсорбции хлористого бария гидратированной двуокисью марганца привело В. Г. Хлопина [192] к заключению, что процесс идет с образованием соли BaMnO_3 согласно химической реакции



с соблюдением закона действующих масс. В действительности же раствор обычно содержит меньше соляной кислоты, чем отвечает адсорбированному количеству бария [193, 138]; это объясняют адсорбцией двуокисью молекул хлористого водорода. Павлов [194] полагает, что адсорбция азотнокислого серебра гидратированной двуокисью марганца представляет обычный химический процесс, ведущий к образованию основных солей неопределенного состава.

Изотермическим разложением аммиаков марганцоватистой кислоты, полученных обработкой гидратированной двуокиси жидким аммиаком, удалось показать [195] существование соединений состава $(\text{NH}_4)_2\text{MnO}_3$ и NH_4HMnO_3 . Постоянное присутствие в природной двуокиси некоторых основных окислов может быть объяснено тем, что и природная двуокись в известной степени обладает кислотными свойствами.

При осаждении двуокиси марганца может происходить образование солей двухвалентного марганца и других металлов, являющихся производными мета- и ортомарганцоватистых кислот или более сложных гипотетических полимарганцоватистых кислот общей формулы $n\text{MnO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Вопрос о физико-химической природе этих соединений более подробно разбирается нами ниже (см. стр. 193).

2. Большое влияние на физико-химические свойства гидратированной двуокиси марганца может иметь образование ею адсорбционных соединений с низшими окислами марганца и окислами других металлов. Дву-

окись марганца в процессе своего образования, а также и в дальнейшем может адсорбировать как соединения марганца низшей валентности, так и соединения посторонних металлов. Было показано [189], что осажденная двуокись марганца адсорбирует из растворов электролитов как основания, так и кислоты, хотя последние и в меньшей степени. В частности, была изучена адсорбция углекислого натрия и ионов двухвалентного марганца, цинка, магния, кальция, бария, меди, никеля, железа и др., а также одновременная адсорбция двух ионов [193] из растворов, заключающих соли железа и меди, никеля и железа, никеля и меди и других соединений [138].

А. Пилков [196] показал, что гидратированная двуокись марганца обладает значительной селективной адсорбционной емкостью по отношению к ионию и германию.

Согласно С. Липатову [190], в процессе адсорбции большая часть катионов фиксируется на поверхности двуокиси марганца в форме гидрата. Однако некоторые авторы [197] на основании изучения влияния кислотности на процесс адсорбции пришли к выводу, что марганец адсорбируется не в виде гидрата, а в виде ионов двухвалентного марганца.

По мнению Тильманса и сотрудников [198], сущность процесса поглощения двуокисью марганца соединений закиси марганца заключается в адсорбции последних двуокисью, сопровождающейся параллельно идущей хемосорбцией вследствие проявления двуокисью марганца своих кислотных свойств. Авторами было найдено, что количества марганца, поглощенные единицей веса MnO_2 при одной и той же концентрации его в растворе, являются линейной функцией pH.

При изучении поведения двуокиси марганца, полученной в результате окисления серноокислой соли закиси марганца персульфатом аммония в серноокислой среде, было найдено [199], что препараты эти не являются марганцовистыми солями марганцоватистой кислоты, а состоят из мицелл, имеющих следующее строение $(H_2, Mn) (nMnO_2, SO_4)$. Пермутитный характер имеющихся мицелл проявляется при действии на них катионов других металлов, а именно: ионы водорода и двухвалентного марганца могут быть замещены эквивалентным числом ионов других металлов, например, бария. Ионы двухвалентного марганца могут быть также полностью удалены из мицеллы промыванием нормальным раствором кислоты. Однако полное удаление анионов SO_4^{2-} невозможно даже при применении диализа. Столь энергичная фиксация этих ионов приписывается дисимметричности и полярности молекул MnO_2 .

Ниже нами будет показано, что при окислении соли закиси марганца персульфатом аммония рядом с гидратированной двуокисью получается также небольшое количество примеси полиперманганита аммония или марганца. При взаимодействии же осадка гидратированной двуокиси марганца с растворами солей бария происходит, как это установлено нами, образование полиперманганита бария. Таким образом, по мнению некоторых исследователей, соединения переменного состава, образующиеся в результате осаждения гидратированной двуокиси в различных условиях, являются соединениями адсорбционного типа. Вопрос о том, имеет ли здесь место адсорбция ионов или молекул, нельзя считать решенным.

Адсорбционная способность двуокиси марганца весьма зависит от величины и свойств поверхности двуокиси, обуславливаемой методами ее изготовления. Адсорбированные вещества могут оказывать значительное влияние на некоторые свойства адсорбировавшей их двуокиси. Так, например, было найдено [174], что повышение содержания адсорбированной окиси калия выше 1% снижает как каталитическую, так и адсорбционную

способность двуокиси. Указывают [138] также, что гидрат закиси марганца в адсорбированном состоянии менее способен к окислению, чем в свободном.

3. При синтезе двуокиси марганца может иметь место образование твердых растворов между двуокисью и низшими окислами марганца. Так, уже ранее нами [34] было показано, что при удалении из двуокиси марганца посредством нагревания первых порций активного кислорода до значения коэффициента $x = 1,95$ в формуле MnO_x , рентгенографически не удается установить появления новой фазы, что может быть вызвано образованием здесь небольшой области твердых растворов. Можно полагать, что твердые растворы образуются не только при диссоциации двуокиси, но и при взаимодействии двуокиси с низшими окислами.

4. Наряду с образованием твердых растворов при синтезе двуокиси возможно образование механических смесей двуокиси с низшими окислами марганца. В результате реакций восстановления или окисления, приводящих к получению двуокиси, одним из продуктов отдельных стадий этих процессов может быть образование гидратированных низших окислов, которые и могут примешиваться к осадку двуокиси. Так, например, Дюбуа [86] предполагает, что при разложении растворов марганцовой кислоты может вначале получиться гидрат закиси, который затем при действии избытка кислоты нецелностью окисляется в двуокись. В конце концов, как полагает автор, может получиться смесь $xMnO_2 + yMn(OH)_2$.

Безводная синтетическая двуокись марганца, а также и природный пиролюзит при обработке их растворами щелочей в обычных условиях не гидратируются. Для гидратации пиролюзита необходимо его нагревание со щелочами под давлением [41].

В заключение можно сказать, что гидратированная двуокись марганца может быть получена различными методами. Физико-химические свойства ее зависят от методов синтеза. Она может содержать как различные количества воды, так и некоторое количество низших окислов марганца или других металлов. Содержание примесей может быть вызвано как адсорбционными свойствами двуокиси, так и слабосильными ее свойствами, обуславливающими образование различных перманганитов. На состав и физико-химические свойства образующихся осадков сильное влияние оказывают природа присутствующих в растворе ионов, кислотность и концентрация растворов. Влияют также температура, при которой производится осаждение, скорость осаждения, последовательность операций при осаждении, изменение кислотности, оказывающей влияние на гидролиз присутствующих в растворе солей, и т. п. Высокая активность, каталитическая и деполаризационная способность некоторых образцов гидратированной двуокиси марганца связываются иногда [198, 200, 201] со степенью их гидратации.

Ниже мы увидим, что во многих случаях применение методов, рекомендуемых для получения чистой гидратированной двуокиси, на самом деле дает не чистую двуокись, а смесь ее со сложными окислами (перманганитами), являющимися, по мнению некоторых авторов, соединениями, производными от двуокиси марганца как кислотного ангидрида. Иногда последние соединения, как нами будет показано ниже, могут быть получены в чистом виде. Наиболее благоприятные условия для получения по возможности чистой двуокиси марганца заключаются в отсутствии в растворе ионов посторонних металлов, в особенности ионов, имеющих склонность к образованию комплексов, а также сильное разбавление.

Так как физические свойства гидратированной двуокиси (псевдодвуокиси, по терминологии Келозо [138]), весьма зависят от метода и условий ее приготовления, то именно этим и объясняются расхождения в описании

ее свойств у отдельных авторов. Цвет различных препаратов меняется от каштаново-бурого до черного и зависит как от степени чистоты препарата, так и степени его дисперсности. Плотность ее также сильно колеблется в зависимости от условий получения, содержания воды и наличия примесей.

Для безводных препаратов β -модификации двуокиси марганца (синтетического, полученного термическим разложением азотнокислого марганца) и для природного пиролюзита были найдены одинаковые значения магнитной восприимчивости, равные при 25° $27 \cdot 10^{-6}$ [37, 151]. Магнитная восприимчивость образцов двуокиси марганца, получаемых при синтезах из растворов, значительно больше таковой для безводных образцов. Так, например, для двух синтезированных мокрым путем препаратов γ -модификации MnO_2 были получены при 25° значения, равные $38 \cdot 10^{-6}$ и $45 \cdot 10^{-6}$. Такая повышенная магнитная восприимчивость наблюдается и для образцов двуокиси марганца, обладающих большой активностью, что объясняют [202, 203] ослаблением связей между марганцем и кислородом в решетке. Однако надо заметить, что некоторые исследованные здесь препараты, судя по методам их синтеза, не отвечали, как это следует из полученных нами данных, чистым препаратам гидратированной двуокиси, а представляли собой, повидимому, смеси последней с криптомеланом. В частности, это можно сказать относительно препаратов, синтезированных и исследованных Селвудом, Эйшенсом, Эллисом и Везингтоном [151] и Муром, Эллисом и Селвудом [37].

Вопрос о природе воды в гидратированной двуокиси рассматривается нами ниже (стр. 281).

ХIII. РАЗЛИЧНЫЕ МОДИФИКАЦИИ ДВУОКИСИ МАРГАНЦА

А. ОБЩИЙ ОБЗОР

Вопрос о существовании и природе различных модификаций двуокиси марганца уже давно интересовал исследователей. В результате работ, посвященных этому вопросу, накоплен большой фактический материал о составе и некоторых свойствах этих соединений. Однако эти данные, полученные главным образом на основании препаративных методов исследования, далеко недостаточны для окончательного решения вопроса о числе и свойствах полиморфных модификаций двуокиси.

Наблюдаемое различие в свойствах и колебания в составе у гидратированной двуокиси марганца могут быть вызваны как существованием двуокиси марганца в различных модификациях, так и образованием при синтезе, а также при генезисе в природе смесей этих модификаций со сложными окислами или перманганитами, являющимися, как полагают, соединениями, производными от двуокиси марганца как кислотного ангидрида. Если же принять во внимание, что двуокись марганца может образовывать с низшими окислами марганца и окислами других металлов твердые растворы, механические смеси и адсорбировать те и другие, то можно видеть, насколько сложен вопрос о физико-химической природе искусственных и природных соединений, известных под названием гидратированной двуокиси.

В более ранней литературе некоторые авторы полагали, что достаточным основанием для выделения особых модификаций MnO_2 является различие в таких физико-химических свойствах препаратов двуокиси марганца, как степень оформленности кристаллов и вызванное этим различие в их упругости диссоциации или различие в восстанавливаемости их водородом. Так, Блюменталь [204], считая, что существуют две модификации искусственной двуокиси марганца, неправильно называет их «аморфная» и «кристаллическая». Первая из них получается при окислении хлористого марганца хлорноватокислым калием в присутствии азотной кислоты, а вторая — термическим разложением азотнокислой соли закиси марганца. Полученные таким образом препараты, принимаемые автором за различные модификации, показали значительное расхождение в температурах диссоциации.

По мнению Дюнойе [161], также имеются две модификации двуокиси марганца; они различаются температурами начала восстановления водородом: одна из них, α - MnO_2 , получаемая осаждением из водных растворов или посредством электролиза, восстанавливается водородом при 170° и вторая β - MnO_2 , получаемая термическим разложением азотнокислой соли закиси марганца, восстанавливается при более высокой температуре (220°).

В дальнейшем применение рентгеноструктурного анализа и других методов исследования показало, что среди синтезированных различными методами препаратов, по составу отвечающих или близких к MnO_2 , действительно, могут быть выделены различные по своей физико-химической природе полиморфные формы MnO_2 .

Так, Дюбуа [86] в результате рентгеновского анализа синтезированных им препаратов принимает существование двух модификаций: безводной β - MnO_2 и гидратированной α - MnO_2 . Обозначение β - MnO_2 введено им для безводной модификации двуокиси марганца с решеткой типа рутила, тождественной с природным пиролюзитом. Она может быть синтезирована, аналогично «кристаллической» модификации Блюментала [204], термическим разложением азотнокислого марганца при 300° . Для полученной таким образом β - MnO_2 было произведено впоследствии [205] определенное физических и химических констант. β - MnO_2 получается также при дегидратации манганита ($MnO \cdot OH$) с одновременным его окислением при 300° .

Гидратированная α - MnO_2 может быть получена по Дюбуа самопроизвольным разложением на свету марганцевой кислоты, а также и в других случаях, а именно: при восстановлении перманганата калия перекисью водорода, при окислении соли закиси марганца персульфатом и при прибавлении разбавленного раствора соли закиси марганца к разбавленному раствору перманганата калия. Приготовленные таким образом препараты дают характерную рентгенограмму, отличающуюся от рентгенограммы β - MnO_2 , полученной термическим разложением нитрата.

Препараты α - MnO_2 при нагревании начинают терять активный кислород уже при 250° , но удерживают небольшое количество воды даже при 500° . При последней температуре, как утверждает Дюбуа, α - MnO_2 превращается в обычную β -модификацию. Окись калия, заключающаяся в некоторых указанных выше образцах α - MnO_2 , находится, по мнению автора в адсорбированном двуокисью состоянии.

Наряду с β - и α -модификациями MnO_2 с характерными для них рентгенограммами Дюбуа [86] было установлено существование препаратов, рентгенографически отличающихся и от α - и от β - MnO_2 . Такие препараты были получены: а) нагреванием α -модификации MnO_2 , синтезированной разложением марганцевой кислоты, в запаянной трубке при 400° и б) неполным осаждением марганца из раствора соли закиси марганца перманганатом калия. В последнем случае состав отвечал формуле $MnO_{1,88}$.

Автор высказал предположение, что препараты эти являются смесью α -модификации двуокиси с неизвестным окислом состава, промежуточного между трехокисью и двуокисью марганца. Особого обозначения для этих препаратов как отдельной модификации MnO_2 Дюбуа не ввел.

Впоследствии образцы с такой же решеткой были синтезированы Глемзером [206]: а) окислением в азотнокислом растворе сернокислой соли закиси марганца персульфатом аммония, б) окислением в нейтральном растворе сернокислой соли закиси марганца перманганатом калия в присутствии нитрата калия и, наконец, в) разложением марганцевой кислоты, полученной взаимодействием перманганата бария с серной кислотой. Число атомов кислорода на 1 атом марганца в формулах MnO_x в синтезированных препаратах отвечало значениям 1,93; 1,84 и 1,76. После нагревания полученных препаратов с азотной кислотой значение x для них получилось равным 1,97, а линии на рентгенограммах стали более резко выраженными. Наличие на рентгенограммах этих препаратов новых линий, не свойственных β - MnO_2 (пиролюзиту) и α - MnO_2 (по Дюбуа), привело автора к заключению о существовании новой моди-

фикации двуокиси марганца, которую он назвал $\gamma\text{-MnO}_2$. Рентгеновский анализ показал, что нагревание до 420° вызывает переход $\gamma\text{-MnO}_2$ в $\beta\text{-MnO}_2$ (пирролюзит).

Метод синтеза $\gamma\text{-MnO}_2$ разложением марганцевой кислоты (полученной взаимодействием серной кислоты с перманганатом бария) был применен не только Глемзером, но и Дюбуа [86]. Однако последний получил, согласно рентгенограмме, препарат $\alpha\text{-MnO}_2$, а не $\gamma\text{-MnO}_2$, как у Глемзера. Это объясняется, повидимому, тонкими различиями в условиях синтеза препаратов, примененных обоими авторами.

Образование γ -модификации MnO_2 наблюдали также Фейткнехт и Марти [56]. Авторы принимают для нее гексагональную структуру и параметры элементарной ячейки: $a = 5,56 \text{ \AA}$ и $c = 4,12 \text{ \AA}$. На основании некоторого различия в рентгенограммах они считают, что $\gamma\text{-MnO}_2$ существует в двух формах: «а» и «б». Препараты «б» формы $\gamma\text{-MnO}_2$, получающиеся в результате нагревания с водой манганитов двухвалентного марганца, с низким содержанием кислорода (состава от $\text{MnO}_{1,89}$ до $\text{MnO}_{1,90}$) или же разложением манганитов кальция слабой азотной кислотой, дали рентгенограммы, совпадающие с рентгенограммой для $\gamma\text{-MnO}_2$ Глемзера. Препараты $\gamma\text{-MnO}_2$ формы «а», получающиеся в итоге обработки азотной кислотой манганитов других металлов (меди, цинка), дают несколько отличающиеся от формы «б» рентгенограммы и заключают в своем составе гидроксиды этих металлов. Вследствие наличия различной степени дефектности кристаллических решеток рентгенограммы препаратов обеих форм $\gamma\text{-MnO}_2$ несколько отличаются по интенсивности и числу линий. По мнению авторов, в решетках обеих форм $\gamma\text{-MnO}_2$, повидимому, имеет место наиболее плотная гексагональная упаковка ионов кислорода. Между ионами кислорода распределены ионы марганца, положение которых точно не удалось определить.

При исследовании проб искусственных образцов двуокиси марганца и образцов двуокиси марганца, полученных из западноафриканского пирролюзита, Шоссбергер [207] получил рентгенограммы, отличающиеся от пирролюзита. Эти рентгенограммы автор приписывает особой модификации двуокиси марганца, которую он тоже называет $\gamma\text{-MnO}_2$.

Мак Мурди [142], считая, что образующаяся при электролизе двуокись марганца отвечает $\gamma\text{-MnO}_2$ Глемзера, рассматривает ее, однако, как тонкодисперсный пирролюзит. Автор принимает существование еще одной модификации двуокиси марганца δ , считая ее тонкодисперсным криптомеланом, т. е. соединением, содержащим в своем составе калий (см. ниже).

По Колю, Водслею и Волклею [208], число форм, отвечающих γ -модификации двуокиси марганца, доходит до трех. Интенсивность и число линий, получаемых на рентгенограммах различных форм, различно; в некоторых случаях часть линий более слаба или даже отсутствует. Наличие или отсутствие калия в $\gamma\text{-MnO}_2$ определяет, по мнению авторов, природу тех соединений, которые образуются из этих форм $\gamma\text{-MnO}_2$ при их термической или кислотной обработке.

Мак Мурди и Головато [2] считают маловероятным, чтобы различия, отмечаемые Колем и сотрудниками [208] в рентгенограммах различных форм $\gamma\text{-MnO}_2$, были вызваны реальными различиями в структуре. По их мнению, они вызваны различной степенью дисперсности и дефектности кристаллических решеток или примесями.

Надо отметить, что уже Дюбуа [86] указал, что рентгенограммы препаратов $\text{MnO}_{1,88}$, приготовленных различными методами и отвечающих, по Глемзеру [206], $\gamma\text{-MnO}_2$, не идентичны. Такие различия в структуре наблюдались и у формы двуокиси марганца, обозначенной Шоссбергером

[207] тоже как $\gamma\text{-MnO}_2$. Шоссбергер приписывает эти различия искажением решетки, вызванным посторонними ионами.

Мак Мурди и Головато [2] полагают, что характерная линия, отвечающая на рентгенограммах $\gamma\text{-MnO}_2$ межплоскостному расстоянию около 4 Å (угол θ около 14°), не типична для $\gamma\text{-MnO}_2$, а обусловлена наличием примеси особой модификации MnO_2 , названной рамделлитом [19] или близкой к нему по своей структуре примеси груопита (HMnO_2) [131], дающими на рентгенограммах сильную линию, отвечающую указанному межплоскостному расстоянию. По их мнению, $\gamma\text{-MnO}_2$ представляет собой плохо закристаллизованный пиролюзит.

За отдельную модификацию двуокиси марганца, содержащую в своем составе калий и натрий, Мак Мурди и Головато [2] считают также и криптомелан. В дальнейшем нами показано, что криптомелан идентичен $\alpha\text{-MnO}_2$ Дюбуа и не является модификацией двуокиси марганца, а представляет собой сложный оксид, содержащий помимо низших оксидов марганца окись калия. С химической точки зрения он может быть рассматриваем как соль калия и двухвалентного марганца, производная от марганцоватистой кислоты (как полиперманганит).

Наряду с криптомеланом Мак Мурди и Головато [2], как уже упомянуто выше, выделяют еще одну модификацию двуокиси марганца, названную Мак Мурди [142] δ -модификацией. Однако сами же авторы указывают, что наличие на рентгенограмме этой модификации небольшого числа размытых линий, отвечающих по положению криптомелану, позволяет думать, что модификация эта отвечает плохо закристаллизованному криптомелану. Они считают также, что по своей природе она идентична «манганитам» марганца Фейткнехта и Марти [56]. Выше было упомянуто, что, по мнению тех же авторов, $\gamma\text{-MnO}_2$ представляет собой плохо закристаллизованный пиролюзит. Таким образом, обе модификации γ - и $\delta\text{-MnO}_2$, выделяемые Мак Мурди и Головато, являются тонкокристаллическим пиролюзитом и криптомеланом. Характер линий, наблюдаемых на рентгенограммах образцов этих препаратов, может несколько меняться в зависимости от степени оформленности кристаллов.

На основании сопоставления сравнительно слабо выраженных рентгенограмм, приводимых различными авторами для $\alpha\text{-MnO}_2$ (Дюбуа) и $\gamma\text{-MnO}_2$ (Глемзера), Мур, Эллис и Селвуд [37] пришли к заключению, что обе эти модификации или идентичны или весьма близки и представляют собой плохо закристаллизованный пиролюзит или смесь пиролюзита с рамделлитом, что, как нами показано ниже, не отвечает действительности.

Рентгеноанализ и исследование магнитной проницаемости препаратов, синтезированных по Дюбуа [86] разложением марганцовой кислоты азотной кислотой и взаимодействием ее с сульфатом закиси марганца, привело Мура и сотр. [37] к выводу, что продукты эти, представляющие, по Дюбуа, $\alpha\text{-MnO}_2$, недостаточно характерны, чтобы могли быть рассматриваемы как определенная форма MnO_2 . Аналогичное исследование авторами препаратов $\gamma\text{-MnO}_2$, синтезированных по Глемзеру [206] окислением соли закиси марганца персульфатом аммония и перманганатом калия, дало авторам основание считать, что здесь действительно образуется определенная полиморфная форма двуокиси марганца.

По Делано [158], двуокись марганца существует в трех кристаллических аллотропных формах, а именно: пиролюзита, рамделлита и криптомелана. Название $\gamma\text{-MnO}_2$ автор применяет для плохо закристаллизованных образцов двуокиси марганца, характеризующихся линиями, типичными для рамделлита, в частности с дифракционной линией $d_{hkl} = 4,0$. Согласно мнению автора, активные, однородные образцы $\gamma\text{-MnO}_2$ по сте-

пени нарушенной, наблюдаемых в их решетках, образуют непрерывный ряд между кристаллическими рамсделлитом и пиролюзитом. Хотя автор и считает, что криптомелан — одна из аллотропных форм двуокиси марганца, однако он же принимает, что группа криптомелана образует серию калиевых соединений, располагающихся по составу между Mn_2O_3 и $K_2Mn_8O_{16}$. По мнению того же автора, δ - MnO_2 и так называемые манганиты марганца отвечают различным окислам марганца, содержащим переменные количества окислов щелочных металлов.

Рассмотрение рентгеновских данных, полученных Е. В. Алексеевским и К. Фрид [209] при изучении трех синтезированных ими различными методами препаратов, показывает, что один из них является, по видимому, γ -модификацией MnO_2 , другой — криптомеланом [α - MnO_2], третий же, по стандартному американскому методу [173], дал лишь две размытые линии, не позволяющие отнести его к определенной модификации. Как нами будет показано ниже, при применении последнего метода синтеза, могут образоваться, в зависимости от условий опыта, или почти чистая γ - MnO_2 или смесь ее с гидратированным криптомеланом.

А. И. Заславский, М. К. Мельникова и Ю. Д. Кондрашев [210] считают, что при разложении β -курнакита серной кислотой могут быть получены, в зависимости от условий, одна из двух модификаций двуокиси марганца: α - и γ - MnO_2 или их смеси. Решающее значение для образования каждой из этих модификаций при синтезе имеют концентрация кислоты и вызванное этим различное поведение ионов трех- и четырехвалентного марганца при гидролизе. Авторы указывают [210], что при применении для выщелачивания β -курнакита (полученного прокаливанием кавказской руды) крепкой кислоты с концентрацией выше 20% [211] образуется криптомелан, при концентрации кислоты ниже 20% образуется активный пиролюзит. Степень измельчения исходного продукта также влияет на природу образующихся препаратов. Авторы приходят к выводу, что специальным подбором экспериментальных условий можно влиять на образование той или другой модификации MnO_2 .

Химическое и рентгеновское исследования образцов, полученных окислением соединений двухвалентного марганца и восстановлением соединений марганца высшей валентности, показали [210], что эти методы ведут к образованию трех типов осадков, а именно: α - MnO_2 , γ - MnO_2 , и, как выражаются авторы, «полуаморфной» MnO_2 . Образование β - MnO_2 не наблюдалось.

По мнению авторов, видоизменение условий синтеза при одном и том же методе может привести к получению заранее заданной модификации MnO_2 . Так, например, при окислении соединений закиси марганца хлоратом или перманганатом калия авторы получали как α -, так и γ -модификацию MnO_2 . При этом решающее значение имела концентрация кислоты: в более концентрированной образовывалась α - MnO_2 , в менее концентрированной γ - MnO_2 .

Ю. Д. Кондрашев и А. И. Заславский [212] на основании рентгеновского анализа синтетических препаратов MnO_2 принимают существование следующих разновидностей двуокиси марганца: α - MnO_2 , тождественной криптомелану, β - MnO_2 — пиролюзиту, γ - MnO_2 , тождественной, по мнению авторов, рамсделлиту, продуктов «типа γ - MnO_2 » и «полуаморфной», как пишут авторы, модификации MnO_2 . Среди продуктов «типа γ - MnO_2 » авторы выделяют еще особую модификацию, названную ими ϵ - MnO_2 . Структуры перечисленных выше разновидностей MnO_2 , как указывают авторы, находятся в тесной связи между собой и представляют почти непрерывный переход от отдельных пакетов с гексагональной упаковкой к упорядоченным структурам (α -, β - и γ - MnO_2).

Авторы приводят следующие значения параметров элементарных ячеек: для тетрагональной α - MnO_2 $a = 9,815 \pm 0,001 \text{ \AA}$ и $c = 2,845 \pm 0,001 \text{ \AA}$ и $c/a = 0,290_3$; для тетрагональной β - MnO_2 $a = 4,388 \pm 0,001 \text{ \AA}$, $c = 2,865 \pm 0,001 \text{ \AA}$ и $c/a = 0,652_6$; для ромбической γ - MnO_2 $a = 9,32 \pm 0,01 \text{ \AA}$, $b = 4,46 \pm 0,01 \text{ \AA}$ и $c = 2,850 \pm 0,005 \text{ \AA}$ и для гексагональной ε - MnO_2 $a = 2,786 \pm 0,001 \text{ \AA}$, $c = 4,41? \pm 0,001 \text{ \AA}$ и $c/a = 1,584$.

Как показывает рассмотрение рентгенограмм форм «а» и «б» γ - MnO_2 , приводимых Глемзером [206], они отличаются друг от друга лишь слабыми линиями. Весьма вероятно, что форма «б» по сравнению с формой «а» имеет лишь более упорядоченную решетку. Аналогичное заключение, по видимому, справедливо и по отношению к трем формам γ - MnO_2 , выделяемым Колам, Водслеем и Волклем [208] и к продуктам «типа γ - MnO_2 » и ε - MnO_2 Ю. Д. Кондрашева и А. И. Заславского [212].

Быстрем [153] нашел, что элементарная ячейка синтетических препаратов γ - MnO_2 , полученных окислением раствора сернистой соли закиси марганца персульфатом аммония, принадлежит к орторомбической сингонии с параметрами $a = 4,43 \text{ \AA}$, $b = 9,36 \text{ \AA}$ и $c = 2,85 \text{ \AA}$.

По Тауберу [213], существует определенная зависимость между порядком симметрии решеток различных модификаций двуокиси марганца и между их способностью к кристаллизации и устойчивостью. Наиболее устойчивой кристаллической формой является пиролюзит, обладающий в ряду различных форм MnO_2 кристаллической решеткой высшей степени симметрии и встречающийся почти всегда в хорошо закристаллизованном виде.

Решетка криптомелана имеет более низкий порядок симметрии и включает в себя ионы посторонних металлов. Криptomелан встречается в образованиях различной степени оформленности кристаллов и упорядоченности решеток. Рамделлит и γ - MnO_2 , обладая решетками с еще более низкой степенью симметрии, встречаются в виде образований с наиболее дефектными решетками или в аморфном виде. По мнению автора, нельзя провести границы между рамделлитом и γ - MnO_2 . Может существовать неограниченное число вариаций в характере решеток последних форм, зависящих от степени их закристаллизованности и наличия некоторого количества таких «загрязнений», как гидроокисные ионы, ионы двухвалентного марганца и другие, которые вызывают нарушения в решетках. δ - MnO_2 лишь с оговоркой может быть названа кристаллической формой. Различные методы обработки ее для получения явно кристаллического продукта приводят, как утверждает автор, к образованию пиролюзита, рамделлита или криптомелана.

Ниже мы подробно остановимся на вопросе о физико-химической природе осадков, получаемых при применении различных методов и условий синтеза.

Коль, Водслей и Волклей [208] считают, как мы видели выше, что наличие или отсутствие калия в препаратах γ - MnO_2 определяет природу тех соединений, которые образуются из различных форм γ - MnO_2 при их термической или кислотной обработке. Таубер [213] тоже полагает, что различные методы обработки δ - MnO_2 приводят к образованию пиролюзита, рамделлита или криптомелана.

Однако ниже нами показано, что это не так. Природа соединений, образующихся при указанных выше обработках, всецело зависит от физико-химической природы продуктов, образовавшихся при самом синтезе. Нами показано также, что некоторые авторы, как, например, Дюбуа [86], Глемзер [206], Фейткнехт и Марти [56], Мак Мурди [142], Коль, Водслей и Волклей [208] и другие, в результате примененных ими методов синтеза, получали не чистые препараты различных модификаций двуокиси марганца.

В некоторых случаях синтезированные ими образцы отвечали сложным оксидам или перманганитам или их смесям с двуокисью.

Укажем здесь также, что физико-химическая природа препаратов, получаемых при выщелачивании β -курнакита концентрированной серной кислотой и припимаемых А. И. Заславским, М. К. Мельниковой и Ю. Д. Кондрашевым [210, 211] за α - MnO_2 , как показали наши исследования (см. ниже стр. 272), не тождественна препаратам криптомелана, получаемым при восстановлении перманганата калия органическими восстановителями, как полагали эти авторы.

Следует также указать, что, согласно нашим данным, метод синтеза криптомелана (α - MnO_2), примененный Ю. Д. Кондрашевым и А. И. Заславским [212], т. е. окисление кислого раствора соли закиси марганца хлоратом калия, обычно дает не чистый криптомелан, а его смесь с двуокисью марганца.

Е. Я. Роде, Т. В. Роде и Г. М. Пошовым [34] было показано, что разновидности природной двуокиси, называвшиеся раньше полианитом и пиролюзитом, идентичны по своей физико-химической природе. Они дают одинаковые термограммы, обладают одинаковой тетрагональной кристаллической решеткой типа рутила и отвечают β -модификации MnO_2 . Нами тогда же было найдено, что наряду с пиролюзитом (полианитом) в природе встречаются образцы с другой кристаллической структурой, отличающейся от β -модификации двуокиси марганца. Впоследствии, кроме обычной тетрагональной модификации β - MnO_2 , было установлено существование другой природной орторомбической модификации двуокиси, названной Флейшером и Ричмондом [19] рамделлитом. Она обычно встречается в смеси с пиролюзитом [208], в который и превращается при нагревании выше 350° .

В нашей работе с В. Г. Кузнецовым [214], на основании физико-химического и рентгеновского изучения синтетических и природных образцов двуокиси марганца, сначала мы тоже принимали существование трех модификаций двуокиси марганца α -, β - и γ - MnO_2 . Модификация, обозначенная мною в указанной работе как γ - MnO_2 , оказалась отвечающей синтетическому криптомелану.

В настоящее время на основании результатов дальнейших исследований, излагаемых в данной работе, нами принимается существование лишь двух модификаций γ - и β - MnO_2 .

Таким образом, на основании приведенного литературного обзора можно сделать заключение о существовании до пяти различных модификаций двуокиси марганца.

Вопрос о физико-химической природе этих соединений, а также ряда природных образований (псломеланов, вадов, вернадита, пористых руд и др.) до сих пор оставался открытым. Это объясняется как сложностью их состава, так и рентгеноаморфностью некоторых из них.

Кроме того, применение наряду с химическим одного лишь рентгеновского анализа для выяснения природы и структуры осадков, образующихся в различных условиях, недостаточно, ввиду образования при синтезах, а также в природных условиях образцов различной степени дисперсности и упорядоченности решеток. Проведенное нами совместное применение ряда методов физико-химического исследования показало, что в большинстве случаев при синтезах образуются не чистые модификации двуокиси марганца, число которых, как нами установлено в настоящее время, равно двум (а именно β - и γ - MnO_2), а смеси их с криптомеланом, содержащим калий, или с перманганитами, содержащими другие посторонние металлы. Для получения этих модификаций MnO_2 в чистом виде необходимо строгое соблюдение определенных условий при синтезе.

Для выяснения физико-химической природы как искусственных кислородных соединений четырехвалентного марганца, получаемых в различных условиях, так и природных соединений пиролюзитового типа нами было синтезировано около 75 различных препаратов. Полученные препараты были подвергнуты детальному физико-химическому изучению с применением различных методов физико-химического анализа.

В результате исследования синтетических препаратов и природных образцов нами найдено, что из упоминавшихся выше α -, β -, δ - и трех форм γ -модификации двуокиси марганца в действительности отдельными модификациями являются лишь две: β - и γ - MnO_2 . Так называемая α -модификация двуокиси, существование которой до сих пор принималось всеми авторами, в действительности не полиморфная модификация MnO_2 . В чистом виде она представляет собой соединение двуокиси марганца с низшими его окислами и с окислами посторонних металлов. С химической точки зрения она может быть рассматриваема как соль, производная от двуокиси марганца как кислотного ангидрида. Соединения эти называются нами полиперманганитами (см. ниже, стр. 193).

Различные формы γ - и δ -модификации двуокиси, описываемые в литературе, представляют собой или β - или γ - MnO_2 с тонкодисперсной структурой или же их смесь с полиперманганитами.

1. β -Модификация двуокиси марганца

а) *Термограммы пиролюзитов и синтетических препаратов β - MnO_2 .* β -Модификация двуокиси марганца с тетрагональной решеткой типа рутила отвечает природному пиролюзиту (полианиту). Синтетически она может быть получена различными методами, например: термическим разложением на воздухе некоторых солей марганца (например, азотнокислой соли закиси марганца), окислением углекислой соли закиси марганца и др., а также разложением на воздухе моногидрата трехокиси марганца — манганита.

В табл. 18 приведены данные о некоторых исследованных нами природных и синтетических образцах β - MnO_2 .

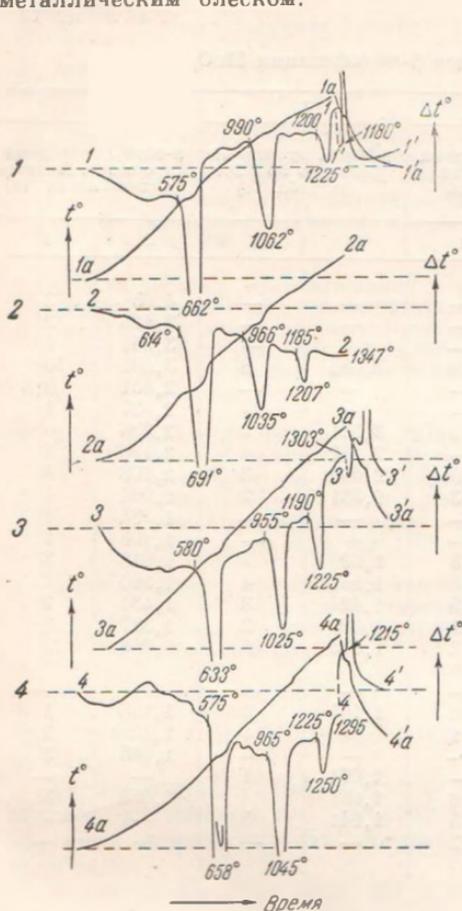
В нашей работе совместно с Т. В. Роде [34] было показано, что на термограммах β -модификации двуокиси марганца имеются резко выраженные эндотермические эффекты, отвечающие последовательной диссоциации двуокиси. Выше, на фиг. 41, нами были приведены термограммы, полученные при нагревании на воздухе и в вакууме великолепно образованных кристаллов пиролюзита 1/147 (табл. 18).

Термограмма 1—1 (фиг. 42) отвечает образцу пиролюзита 2/190 (табл. 18) уральского месторождения. Образец представлял собой хрупкие, мелкокристаллические агрегаты железо-черного цвета с полуметаллическим блеском, черной бархатной чертой и небольшой твердостью около 1,5.

Термограмма 2—2 (фиг. 42) отвечает образцу пиролюзита 3/213 из месторождения Ильфельд, Гарц. Он представлял собой друзу хорошо образованных столбчатых кристаллов железо-черного цвета, представляющих псевдоморфозы по манганиту, под названием которого образец и был получен из Минералогического музея Академии Наук СССР. Цвет его железо-черный, блеск полуметаллический, черта черная бархатная, излом неровный.

Термограмма 3—3 (фиг. 42) отвечает образцу полианита 4/140 из Платена, Чехословакия. Он представлял собой плохо выраженные радиально-

лучистые нехрупкие агрегаты стально-серого цвета с металлическим блеском и твердостью около 6. Черта у него хотя и черная, но не имеет того бархатного вида, как у вышеописанных пиролюзитов. Образец весьма напоминает описанную Кехлином [147] первичную форму кристаллического пиролюзита с большой твердостью, малой хрупкостью и ясно выраженным металлическим блеском.

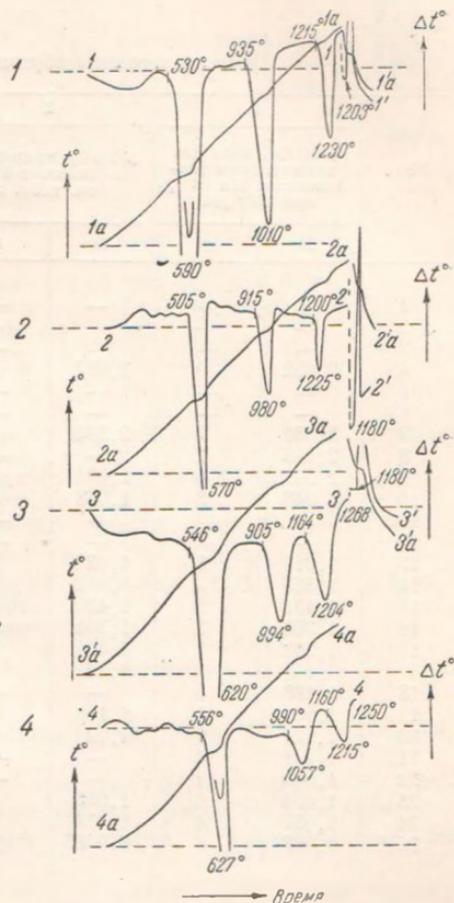


Фиг. 42. Термограммы различных образцов природного пиролюзита (полванита) $\beta\text{-MnO}_2$

1 — образец 2/190, мелкокристаллические агрегаты, Урал; 2 — образец 3/213, лучистые агрегаты, из Ильфельда (Гарн); 3 — образец 4/140, игольчатые кристаллы, из Платтена (Чехословакия); 4 — образец 5/201, столбчатые кристаллы, из Платтена (Чехословакия)

Термограмму 4—4 (фиг. 42) дал образец полванита 5/201 из того же месторождения. По своей минералогической характеристике он близок к предыдущему.

На всех термограммах, приведенных на фиг. 42, имеются по три эндотермических эффекта, аналогичных таковым на рассмотренной выше



Фиг. 43. Термограммы препаратов искусственного пиролюзита $\beta\text{-MnO}_2$, синтезированных различными методами

1 — препарат 1/42 — термическим разложением азотнокислого марганца; 2 — препарат 2/76 — окислением азотнокислого марганца хлорноватокислым раствором; 3 — препарат 3/213 — термическим разложением углекислого марганца; 4 — препарат 4/214 — окислением марганца $\text{MnO}\cdot\text{OH}$ концентрированной азотной кислотой

термограмме образца пиролюзита 1/147 (фиг. 41, кривая I—I), а именно: пиролюзитовый, β-курнакитовый и β-гаусманитовый.

Рентгенограммы рассмотренных образцов пиролюзитов и полланитов тождественны. В табл. 19 (графа 3) приведены рентгеновские данные для образца полланита 5/201.

Таблица 19

Рентгенограммы образцов β-модификации MnO₂

№ п/п	1		2		3		4	
	β-MnO ₂ , получена термическим разложением Mn(NO ₃) ₂ при 300° [94]		β-MnO ₂ , природный пиролюзит 6/18 (см. табл. 18)		β-MnO ₂ , природный полланит № 5/201 (см. табл. 18)		β-MnO ₂ , природный пиролюзит, Платтен Чехословакия [19]	
	D	I	D	I	D	I	D	I
1	—	—	—	—	—	—	4,08	2
2	—	—	—	—	—	—	3,425	2
3	—	—	—	—	—	—	3,346	1
4	3,052	9	3,087	9	3,085	8	3,090	10
5	—	—	—	—	—	—	2,651	0,5
6	—	—	—	—	—	—	2,537	1
7	2,381	7	2,394	7	2,381	7	2,396	6
8	2,148	2	—	—	2,182	1	2,190	3
9	2,097	6	2,094	6	2,094	3	2,108	4
10	1,943	3	1,958	3	1,961	2	1,964	4
11	—	—	—	—	—	—	1,785	1
12	—	—	—	—	—	—	1,708	1
13	1,613	8	1,620	8	1,620	7	1,618	8
14	1,555	5	1,551	5	1,551	4	1,550	7
15	1,431	5	1,430	5	1,427	3	1,434	2
16	1,389	3	1,391	1	1,388	2	1,387	3
17	1,303	7	1,304	2	1,305	5	1,356	5
			1,297	6				
18	1,198	1	—	—	—	—	—	—
19	1,161	1	1,156	1	1,164	1	1,158	1
20	1,124	1	1,120	1	—	—	1,120	2
21	1,101	2	—	—	—	—	1,098	2
22	1,064	1	—	—	1,071	1	—	—
23	1,054	6	1,053	6	1,057	4	1,053	3
24	1,037	4	1,037	5	1,041	3	—	—
25	0,998	5	0,9985	2	—	—	—	—

На фиг. 43 приведены термограммы для синтезированных нами различными методами чистых препаратов β-модификации двуокиси марганца, термограммы и рентгенограммы которых одинаковы с таковыми для образца пиролюзита 1/147. Относящиеся к ним данные химического и рентгеновского анализов приведены в табл. 20.

Для получения препарата 1/42 азотнокислую соль закиси марганца нагревали при 150—160° до сиропообразного состояния; полученную массу затем охладили и залили водой; выделившийся осадок двуокиси многократно обрабатывали концентрированной азотной кислотой, затем снова промыли водой и высушили при 100°.

Термограмма I—I (фиг. 43) отвечает этому препарату 1/42. Вакуумная термограмма I—I (фиг. 1), приведенная нами ранее в качестве эталона для двуокиси, отвечает тому же препарату 1/42.

Сопоставление обеих термограмм показывает, что при нагревании образца в вакууме происходит снижение температур диссоциации двуокиси.

Условия синтеза и результаты исследования искусственных препаратов β -модификации MnO_2

№ п/п	№ препара-та	Способ получения и обработки	Атомы кс-лорода на 1 атом марганца	Состав, %			Фазовый состав по рентгеновальному
				MnO_2	MnO	H_2O	
1	1/42	Термическое разложение азотнокислого марганца при 150—160°; осадок обработан при нагревании концентрированной азотной кислотой, отмыт и высушен при 100°	2	98,52	—	1,48	β - MnO_2
2	2/76	Окисление при нагревании насыщенного раствора азотнокислого марганца концентрированной азотной кислотой и хлорноватокислым калием; осадок отмыт и высушен при 100°	1,99	98,63	0,81	0,56	—
3	3/213	Термическое разложение синтетического углекислого марганца на воздухе при 425° с последующей обработкой осадка разбавленной азотной кислотой; осадок отмыт и высушен при 100°	2	98,30	—	1,70	β - MnO_2
4	4/214	Окисление плотного манганита 8/66 (см. табл. 12) концентрированной азотной кислотой; осадок отмыт и высушен при 100°	1,985	92,40	1,15	6,45	β - MnO_2

Аналогичное явление уже наблюдалось нами ранее для трехокси марганца.

Термограмма 2—2 (фиг. 43) отвечает препарату 2/76, полученному окислением при температуре кипения насыщенного раствора азотнокислого марганца концентрированной азотной кислотой и хлорноватокислым калием.

Термограмма 3—3 (фиг. 43) отвечает препарату 3/213, полученному термическим разложением на воздухе при 425° синтетического углекислого марганца с последующей обработкой осадка разбавленной азотной кислотой.

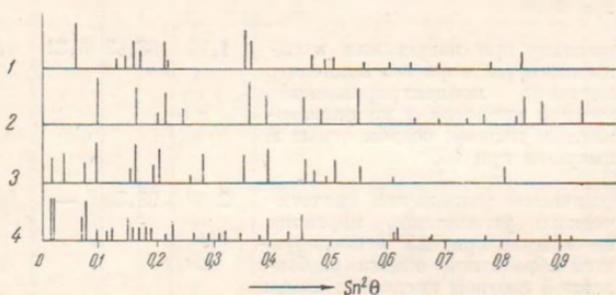
Термограмма 4—4 (фиг. 43) отвечает препарату 4/214, полученному окислением образца природного плотного манганита концентрированной азотной кислотой.

На термограммах всех четырех синтетических препаратов β -модификации двуокиси марганца, представленных на фиг. 43, имеются по три эндотермических эффекта. Как видно из их сопоставления с соответствующими термограммами для образцов кристаллических природных пиролюзитов, приведенных на фиг. 42, они полностью аналогичны.

Рентгенограммы препаратов 1/42 (см. табл. 19, графа 1) и 3/213 оказались аналогичными и близкими к рентгенограмме образца природного кристаллического пиролюзита (полупита) 5/201 (см. табл. 19, графа 3) [80].

Кристаллические структуры во всех рассмотренных случаях одинаковы и отвечают тетрагональной решетке типа рутила $[\text{TiO}_2]$ с двумя молекулами двуокиси марганца в элементарной ячейке. Пространственная группа D_{4h}^{14} . Параметры решетки двуокиси марганца, полученной из азотнокислого марганца, оказались равными: $a = 4,398 \pm 0,002 \text{ \AA}$, $c = 2,867 \pm 0,001 \text{ \AA}$, $c/a = 0,6519$. На фиг. 44 представлен график 2 рентгенограммы порошка для препарата, полученного из азотнокислого марганца [80]. Близкие к этим значения параметры решетки были получены и для рассмотренных образцов природных пиролюзитов (полванитов).

Таким образом, образцы природных и синтетических препаратов MnO_2 , термограммы которых приведены на фиг. 42 и 43, по своей физико-химической природе тождественны между собой, так как дают одинаковые термограммы и рентгенограммы и являются, как и образец 1/147 (табл. 18), индивидуальными чистыми образцами $\beta\text{-MnO}_2$ (пиролюзита).



Фиг. 44. Диаграмма межплоскостных расстояний на рентгенограммах различных кислородных соединений марганца

1 — γ -модификация MnO_2 , синтетическая; 2 — β -модификация MnO_2 , синтетическая; 3 — препарат 1/9, синтетический криptomелан, прогрет при 580° ; 4 — новая фаза, получена нагреванием препарата 1/9 при 1100°

Для магнитной восприимчивости образца 1/147 природного пиролюзита нами получено при 25° значение $26,6 \cdot 10^{-6}$. Соответствующее значение для образца 1/42 (табл. 20), полученного термическим разложением азотнокислого марганца, оказалось равным $26,7 \cdot 10^{-6}$. Таким образом, магнитная восприимчивость как искусственного, так и природного безводных препаратов β -модификации MnO_2 практически одинакова. По литературным данным, для образца $\beta\text{-MnO}_2$, синтезированного аналогичным путем [37], и для природного пиролюзита [151] при 25° она также одинакова и равна $27 \cdot 10^{-6}$.

б) *Термограммы пиролюзитов, содержащих примеси низших окислов марганца.* В особую группу можно выделить образцы природных пиролюзитов, дающие термограммы, несколько отличающиеся от предыдущих. Отличие это заключается в том, что на их термограммах за максимумом пиролюзитового эффекта имеется ясно выраженный перелом, переходящий в некоторых случаях даже в отдельный эндотермический эффект при температурах в пределах от 725 до 800° .

В табл. 18 под порядковыми номерами 6, 7 и 8 приведены анализы трех образцов такого рода пиролюзитов некоторых месторождений СССР.

Как показывает рассмотрение термограмм этих образцов (кривые 1—1, 2—2 и 3—3, фиг. 45), все они характеризуются, помимо трех обычных, свойственных пиролюзиту эндотермических эффектов, наличием указанного выше перелома при $723\text{—}800^\circ$.

Аналогичный перелом при 730° имеется также на термограмме 4—4 (фиг. 45) образца искусственного пиролюзита 9/215 (табл. 18), полученного нами окислением природного рыхлого манганита на воздухе при 175° .

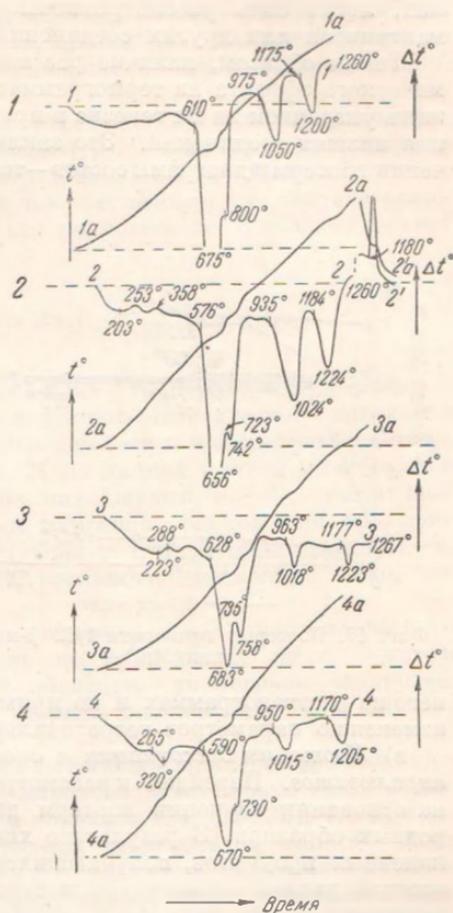
На последней термограмме наряду с тремя указанными эндотермическими эффектами и переломом при 730° имеется еще дополнительный небольшой эндотермический эффект при 265 — 320° , отвечающий диссоциации остатков неполностью разложившегося при 175° манганита.

Наличие аналогичных эндотермических эффектов, следующих за пиролюзитовым эффектом, как мы уже видели выше, наблюдается также на кривых нагревания на воздухе природных манганитов (см., например, кривую 2—2, фиг. 27), а также на термограммах препаратов, полученных из манганитов предварительным окислением их кислородом воздуха (см., например, кривую 3—3, фиг. 27). Эффекты эти отвечают, как нами было показано при термическом анализе манганитов, диссоциации α -курнакита ($\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$), образовавшегося в результате разложения манганита и не успевшего полностью окислиться до двуокиси.

Аналогичный перегиб в ходе кривой нагревания, объясняемый разложением примеси α -курнакита, наблюдался нами при нагревании не только природных образцов, но и синтетических препаратов. Примерами могут служить препараты 1/27 и 2/26а (табл. 12), термограммы которых, приведенные на фиг. 24 (кривые 1—1 и 2—2), имеют указанные выше перегибы при 630 и 635° .

Таким образом, на основании сопоставления термограмм препаратов, полученных в результате окисления манганитов (фиг. 24 и 27), с термограммами природных пиролюзитов, представленными на фиг. 45, мы приходим к выводу, что наличие указанных дополнительных переломов или эндотермических эффектов на термограммах последних образцов может быть объяснено присутствием в них примеси неполностью окисленного α -курнакита, образующегося в качестве промежуточной фазы при окислении манганита в природных условиях.

α -Модификация курнакита обладает более высокой температурой диссоциации, чем двуокись марганца, образующаяся при окислении манга-

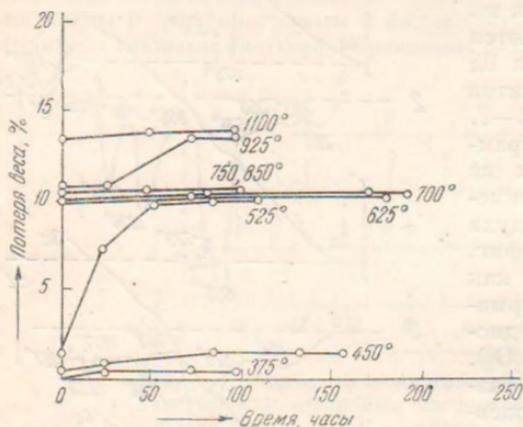


Фиг. 45. Термограммы образцов пиролюзита, содержащих примеси нижших окислов марганца

- 1 — образец 6/18, Кавказ; 2 — образец 7/754, Кавказ; 3 — образец 8/123, Украина; 4 — препарат 9/215, синтетирован окислением рыхлого плотного манганита 9/215

ния, поэтому она дает на термограммах, в зависимости от относительного ее количества, или перелом или дополнительный эндотермический эффект, следующий непосредственно за пиролизитовым эффектом. Следовательно, можно принять, что приведенные выше природные пиролизиты 6/18, 7/754 и 8/123 (табл. 18), имеющие указанный перелом на своих термограммах, могут быть рассматриваемы как продукты окисления природных марганитов или других соединений марганца низшей валентности.

Таким образом, наличие рассматриваемого дополнительного эндотермического эффекта на термограммах природных пиролизитов может служить указанием на их генезис в природных условиях посредством окисления низших соединений. Это заключение находит подтверждение в изучении изотерм и диаграмм состав—температура рассматриваемых образцов.



Фиг. 46. Изотермы препарата 1/42 β -модификации MnO_2

ного на рентгенограммах и не привело к сколько-нибудь значительному изменению параметров тетрагональной решетки β - MnO_2 .

в) *Изотермы диссоциации и диаграммы состав—температура чистых пиролизитов.* Перейдем к рассмотрению результатов, полученных нами на основании изучения изотерм диссоциации для синтетических и природных образцов. В результате химического и рентгеновского анализов конечных продуктов, получающихся после установления равновесия при каждой данной температуре, построены равновесные диаграммы состав—температура для различных образцов β - MnO_2 .

На фиг. 46 приведены некоторые из полученных изотерм для синтетического препарата 1/42 (табл. 20). Как показывает ход изотерм, при температурах до 450° наблюдается лишь постепенное удаление из образца имеющегося в нем небольшого количества воды. Нагревание при более высокой температуре (525°) ведет к интенсивному разложению двуокиси марганца с образованием β -курнакита. Потеря в весе при этом составляла 10,05%, а состав осадка после 108 час. нагрева отвечал эмпирической формуле $MnO_{1,34}$. Нагревание при 550 и 625° увеличило эту потерю до 10,3%, и состав препарата при последней температуре отвечал формуле $MnO_{1,32}$.

Дальнейшее нагревание при 700° , а затем при 750 и 850° лишь незначительно увеличило потерю в весе (до 10,55%), а при 925° началась интенсивная диссоциация β -курнакита с образованием β -гаусманита.

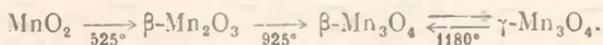
Таким образом, на фиг. 46 мы наблюдаем три сгущения в расположении изотерм в области температур: от комнатной до 450° , от 525 до 850° и от 925 до 1100° , где процесс диссоциации почти отсутствует.

В табл. 19 (графа 2) приведены рентгеновские данные для образца 6/18. Подсчитанные на основании этих данных параметры тетрагональной решетки получились равными: $a = 4,400 \pm 0,002 \text{ \AA}$, $c = 2,870 \pm 0,001 \text{ \AA}$ и $c/a = 0,6525$ [80]. Для параметров решетки образца 7/754 были получены значения: $a = 4,390 \text{ \AA}$, $c = 2,858 \text{ \AA}$ и $c/a = 0,651$. Наличие в указанных образцах незначительной примеси α -курнакита не привело к появлению ясно выраженных линий послед-

Эти области отделены друг от друга двумя интервалами температур: 450—525° и 850—925°, в которых интенсивно идут процессы разложения. В первом из них имеет место процесс диссоциации пиролюзита, а во втором β -курнакита, образовавшегося в результате первого процесса. На основании анализа конечных продуктов, полученных при изотермическом разложении, была построена диаграмма состав—температура для равновесного состояния этого препарата, приведенная на фиг. 47 (кривая I). Соответствующие числовые и рентгеновские данные приведены в табл. 21 (графа 1).

Первый разрыв $a-b$ на кривой I отвечает диссоциации β -модификации двуокиси марганца с образованием β -курнакита; второй разрыв e_1-e_1 — диссоциации β -курнакита с образованием β -гаусманита.

Таким образом, процесс диссоциации исследованной синтетической β -модификации двуокиси марганца для равновесного состояния может быть выражен общей схемой



На той же фиг. 47 приведена кривая состав—температура (2) для искусственного препарата, полученного окислением синтетического манганита 1/27 (табл. 12) на воздухе при 225°. Относящиеся к ней цифровые данные приведены во второй графе табл. 21. И на данной кривой имеются два аналогичных разрыва a_1-b_1 и $e-g$. Из них первый, a_1-b_1 , отвечающий диссоциации β -модификации двуокиси марганца, расположен примерно на 40—50° ниже, чем у предыдущего образца 1/42. Второй разрыв, $e-g$, отвечающий разложению β -курнакита, расположен несколько выше, чем у образца 1/42.

Процесс диссоциации природных образцов явно кристаллического пиролюзита, как показало изучение не приводимых здесь изотерм и кривых состав—температура этих образцов, аналогичен наблюдаемому для синтетической β - MnO_2 , приготовленной нами из нитрата марганца.

г) *Изотермы диссоциации и диаграммы состав—температура для пиролюзитов, содержащих низшие окислы марганца.* Уже первые наши исследования с Т. В. Роде и Г. М. Поповым показали [34, стр. 23], что при нагревании некоторых образцов природных пиролюзитов немного выше температуры их диссоциации наряду с β -курнакитом, являющимся основным продуктом разложения, образуется также, как показывают химическое и рентгеновское исследование, и некоторое количество гаусманита. Как нами теперь установлено, явление это наблюдается у тех образцов, которые дают на термограммах перелом при 725—800°, объясняемый разложением имеющегося в них α -курнакита, не успевшего полностью окислиться до пиролюзита при его генезисе.

В табл. 22 сведены данные по химическому и рентгеновскому исследованию ряда препаратов, полученных при нагревании таких природных пиролюзитов до различных температур со скоростью около 7,5° в мин.

Препараты 1/87 и 2/18 получены нагреванием соответствующих образцов пиролюзитов до 500 и 512°, лежащих ниже пиролюзитового эффекта, т. е. до начала процесса диссоциации пиролюзита. На рентгенограммах этих препаратов имеются линии одного лишь пиролюзита. Препараты 3/147, 4/87, 5/18, 6/87 и 7/754 получены нагреванием различных образцов пиролюзитов до температур, лежащих выше температур разложения пиролюзита и ниже температур разложения β -курнакита. Четыре первых препарата получены в лабораторных условиях при скорости нагревания

Результаты исследования препаратов, полученных при термической обработке пексу

№ п/л	Температура обработки, °С	1		2		3		4	
		Препарат 1/42 (см. табл. 20)		Препарат 1/27 (см. табл. 12)		Препарат 6/18 (см. табл. 18)		Препарат 1/211 (см. табл. 26)	
		Атомы кислорода на 1 атом марганца	Фазовый состав по рентгеноанализу	Атомы кислорода на 1 атом марганца	Фазовый состав по рентгеноанализу	Атомы кислорода на 1 атом марганца	Фазовый состав по рентгеноанализу	Атомы кислорода на 1 атом марганца	Фазовый состав по рентгеноанализу
1	20	2,00	β -MnO ₂	—	β -MnO ₂	1,996	β -MnO ₂	2,00	β -MnO ₂
2	225	—	—	1,95	—	—	—	—	—
3	260	—	—	1,99	—	—	—	—	—
4	300	—	—	—	—	—	—	—	—
5	350	—	—	—	—	—	—	1,99	—
6	375	1,99	—	1,98	—	—	—	—	—
7	400	—	—	1,93	—	—	—	—	—
8	450	1,92	—	1,62	—	—	—	1,92	—
9	475	—	—	—	—	1,94	—	—	—
10	500	—	—	1,53	—	—	—	—	—
11	525	1,54	—	1,52	—	—	—	1,54	—
12	550	—	—	1,52	—	—	—	1,50	β -Mn ₂ O ₃ + + β -MnO ₂
13	575	—	—	—	—	1,916	—	—	—
14	600	—	—	—	—	1,49	Mn ₃ O ₄ + + β -Mn ₂ O ₃	1,52	—
15	625	1,52	—	1,49	—	1,51	Mn ₃ O ₄ + + β -Mn ₂ O ₃	1,52	—
16	700	—	—	—	—	1,52	—	—	—
17	710	—	—	—	—	—	—	1,50	β -Mn ₂ O ₃
18	750	1,48	—	—	—	—	—	1,48	—
19	800	—	—	1,50	—	1,53	—	—	—
20	840	—	—	—	—	1,54	—	—	—
21	850	1,47	—	1,49	—	—	—	1,47	—
22	900	—	—	—	—	1,55	β -Mn ₂ O ₃ + + Mn ₃ O ₄	—	—
23	925	1,35	—	—	—	—	—	1,36	—
24	950	—	—	1,35	—	1,54	—	—	—
25	1000	—	—	—	—	1,42	Mn ₃ O ₄ + + β -Mn ₂ O ₃	—	—
26	1050	—	—	—	—	—	—	1,33	—
27	1060	—	—	—	—	1,39	—	—	—
28	1100	1,35	—	—	—	—	—	—	—

7,5° в мин.; последний (7/754) взят из печи для обжига пиролюзита из зоны 760—780°. Как показывает рассмотрение данных рентгеновского анализа этих препаратов (табл. 22), в препаратах 4/87, 5/18 и 6/87, нагретых до 710—785°, наряду с β -курнакитом отмечается также наличие гаусманита, а в препаратах 3/147 и 7/754, кроме того, еще наличие неполностью разложившегося пиролюзита. Температура начала диссоциации β -курнакита около 940°. Во всех рассмотренных случаях она далеко еще не достигнута, так как максимальная температура нагревания была равна 785°, и, таким образом, согласно приведенной выше схеме, здесь в результате диссоциации β -курнакита еще нельзя было ожидать появления гаусманита.

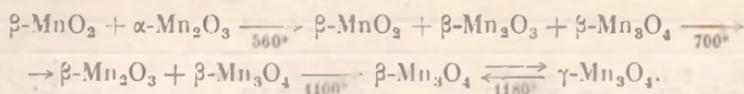
стенных и природных образцов двуокиси марганца при различных температурах

5		6		7		8	
Препарат 3/212 (см. табл. 26)		Препарат 1/3 (см. табл. 24)		Препарат 9/215 (см. табл. 18)		Препарат 10/316 (см. табл. 18)	
Атомы кислорода на 1 атом марганца	Фазовый состав по рентгеноанализу	Атомы кислорода на 1 атом марганца	Фазовый состав по рентгеноанализу	Атомы кислорода на 1 атом марганца	Фазовый состав по рентгеноанализу	Атомы кислорода на 1 атом марганца	Фазовый состав по рентгеноанализу
1,98	β -MnO ₂	1,96	γ -MnO ₂	—	—	—	—
—	—	—	—	1,99	—	1,96	—
—	—	—	—	1,986	—	—	—
1,95	—	1,96	γ -MnO ₂	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	1,92	—	—	—	—	—
1,88	—	1,56	—	—	—	—	—
—	—	—	—	1,92	—	1,93	—
—	—	—	—	—	—	—	—
1,52	—	1,54	—	—	—	—	—
—	—	—	—	1,916	—	1,65	—
—	—	—	—	1,47	Mn ₃ O ₄ + β -Mn ₂ O ₃	1,50	β -Mn ₂ O ₃ + Mn ₃ O ₄
1,51	—	1,53	β -Mn ₂ O ₃	—	—	—	—
—	—	—	—	1,467	—	1,51	—
1,50	—	1,51	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—
1,51	—	1,48	—	1,51	—	1,50	—
—	—	—	—	—	—	—	—
1,34	—	—	—	1,52	β -Mn ₂ O ₃ + Mn ₃ O ₄	1,50	β -Mn ₂ O ₃ + Mn ₃ O ₄
—	—	1,35	—	1,52	—	1,43	—
—	—	—	—	1,46	Mn ₃ O ₄ + β -Mn ₂ O ₃	—	—
1,34	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	1,354	—	1,37	—
—	—	—	—	—	—	—	—

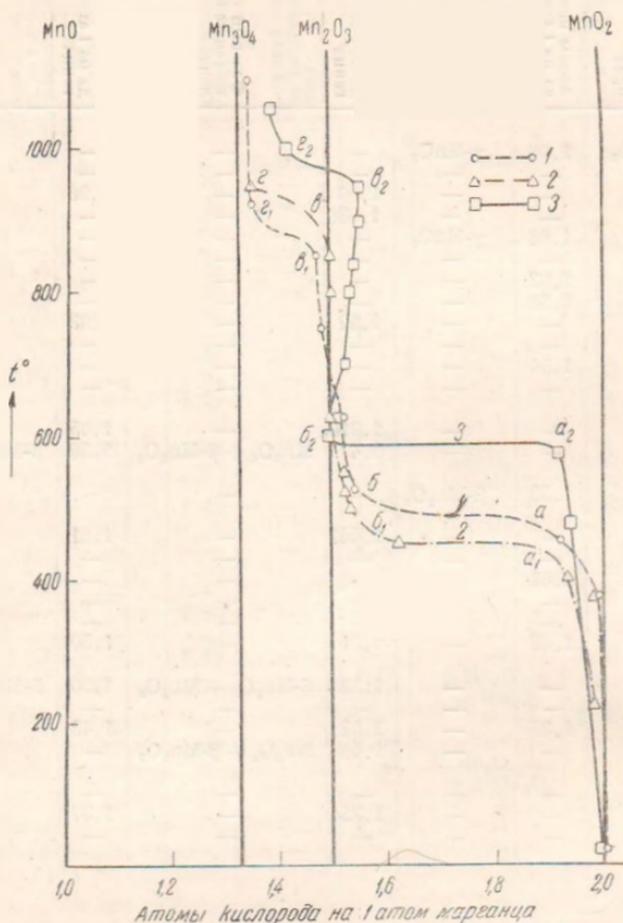
При нагревании образцов выше температуры начала разложения β -курнакита наблюдается интенсивная диссоциация последнего, и на рентгенограммах таких образцов присутствуют совместно как линии β -курнакита, так и гаусманита (препарат 8/754); с повышением температуры нагревания наблюдается уже преобладание линий гаусманита (препарат 9/18) над линиями β -курнакита и, наконец, полное исчезновение последних (препарат 10/87).

Таким образом, на основании рассмотрения данных, приведенных в табл. 22, можно сказать, что в отличие от приведенной выше простой схемы ступенчатой диссоциации для синтетических и некоторых природных кристаллических образцов двуокиси марганца при диссоциации образцов

природных пиролюзитов, заключающих примесь α -курнакита, смена фаз идет по следующей более сложной схеме:



Такое своеобразное поведение указанных образцов природного пиролюзита подтверждается также изучением изотерм диссоциации и диаграмм



Фиг. 47. Диаграммы состав — температура для различных образцов MnO_2

1 — препарат 1/42, синтезирован термическим разложением автониксильного марганца; 2 — препарат получен окислением искусственного манганита 1/27; 3 — образец 6/18, природный пиролюзит

состав — температура этих образцов. На фиг. 48 приведены изотермы для образца природного пиролюзита 6/18 (табл. 18).

Диаграмма состав — температура для этого образца представлена кривой 3 на фиг. 47, а соответствующие цифровые и рентгеновские данные — в табл. 21, графа 3.

Результаты исследования препаратов, полученных при нагревании образцов природных пиролюзитов до различных температур

№ пп	№ образца природного пиролюзита	Месторождение	Температура обработки, °C	Атомный вес пиролюзита на 1 атом железа	число фаз	Фазовый состав по рентгеноанализу	Примечание
1	1/87	Кавказ	500	2,00	1	Пиролюзит $\beta\text{-MnO}_2$	Скорость нагревания 7,5° в мин.
2	2/18	»	512	2,00	1		То же
3	3/147	Ильфельд, Гарц	657	1,60	3		$\beta\text{-Mn}_2\text{O}_3 + \beta\text{-MnO}_2 + \text{Mn}_3\text{O}_4$
4	4/87	Кавказ	710	1,51	2	$\beta\text{-Mn}_2\text{O}_3 + \text{Mn}_3\text{O}_4$	»
5	5/18	»	770	1,48	2		То же. Цвет светложелтый
6	6/87	»	785	1,52	2		Скорость нагревания 7,5° в мин.
7	7/754	»	770	1,86	3	$\beta\text{-MnO}_2 + \beta\text{-Mn}_2\text{O}_3 + \text{Mn}_3\text{O}_4$	Скорость нагревания 25° в мин.
8	8/754	»	1050	1,52	2	$\beta\text{-Mn}_2\text{O}_3 + \text{Mn}_3\text{O}_4$ $\text{Mn}_3\text{O}_4 + \beta\text{-Mn}_2\text{O}_3$	То же
9	9/18	»	1175	1,41	2		Скорость нагревания 7,5° в мин.
10	10/87	»	1165	1,39	1	Mn_3O_4	То же

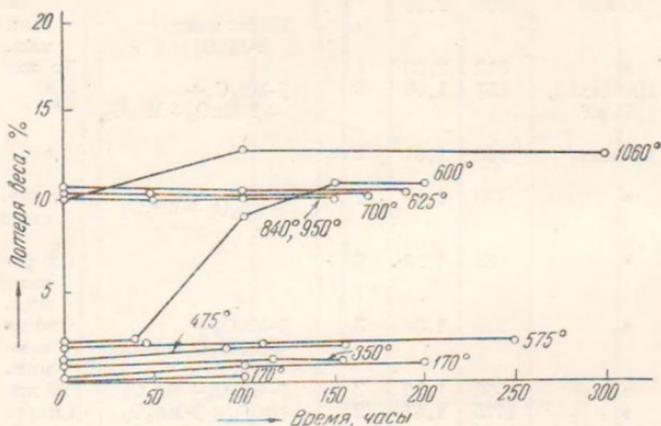
Как показывают рассмотрение изотерм на фиг. 48 и анализы полученных при каждой из них конечных продуктов, при температурах до 575° имеет место постепенное удаление воды. Далее при 600° наступает интенсивная диссоциация образца с образованием β -курнакита.

Потеря в весе после 150 часового нагревания его при этой температуре отвечала 10,95%. Дальнейшее дополнительное 50-часовое нагревание при той же температуре вместо уменьшения веса дало его небольшое увеличение, и общая потеря веса отвечала 10,85%. По химическому анализу состав осадка отвечал при этом эмпирической формуле $\text{MnO}_{1,49}$. Цвет полученного осадка был светлорырым. Как показал рентгеновский анализ, в нем наряду с β -курнакитом имелось также некоторое количество гаусманита.

Дальнейшее 192-часовое нагревание его при температуре 625° привело к дальнейшему увеличению веса до общей потери всего в 10,65%, и состав осадка по анализу отвечал формуле $\text{MnO}_{1,51}$, т. е. здесь произошло окисление ранее образовавшейся примеси гаусманита. Нагревание при 700 и 840°, как видно из табл. 21 и из положения изотерм, отвечающих этим температурам (фиг. 48), привело к дальнейшему увеличению веса, связанному с дальнейшим окислением гаусманита, так что при 840° потеря отвечала уже только 10,28%. При этом состав препарата отвечал формуле $\text{MnO}_{1,34}$, а цвет из светлорырого перешел в черный.

Содержание кислорода при 900° дошло до состава $\text{MnO}_{1,33}$. При 950° оно отвечало формуле $\text{MnO}_{1,51}$. Дальнейшее нагревание полученного препарата при 1060° привело, как показывают соответствующая изотерма (фиг. 48) и рентгенограмма конечного препарата, к потере веса, связанной с диссоциацией β -курнакита и переходом его в гаусманит.

Таким образом, рассмотрение изотерм диссоциации природного пиролюзита 6/18 и соответствующих рентгенограмм конечных продуктов показывает, что интенсивное разложение пиролюзита происходит в интервале температур 575—600° с образованием β -курнакита. Этому процессу на кривой состав—температура (см. фиг. 47, кривая 3, п табл. 21, графа 3) отвечает первый разрыв a_2 — b_2 . В этом же интервале температур одновременно с диссоциацией пиролюзита протекает и процесс диссоциации находящегося в нем в качестве примеси α -курнакита. Последний, как показывает изучение его равновесной диаграммы состав—температура (см. фиг. 20, кривая 3), разлагается около 550° с образованием гаусманита.



Фиг. 48. Изотермы образца 6/18 природного пиролюзита

Гаусманит, образовавшийся в результате диссоциации α -курнакита, примешивается к β -курнакиту, являющемуся продуктом распада двуокиси марганца. Таким образом, после нагревания пиролюзита 6/18 при 600° мы имеем смесь двух фаз: β -курнакита и, повидному, β -гаусманитового твердого раствора. Первый из них получился в результате распада пиролюзита, а второй — распада α -курнакита. На образование β -гаусманитового твердого раствора с избыточным содержанием активного кислорода указывает состав полученного препарата, отвечавший формуле $MnO_{1,19}$ (точка b_2 , фиг. 47), расположенный лишь немного левее ординаты, отвечающей трехокиси.

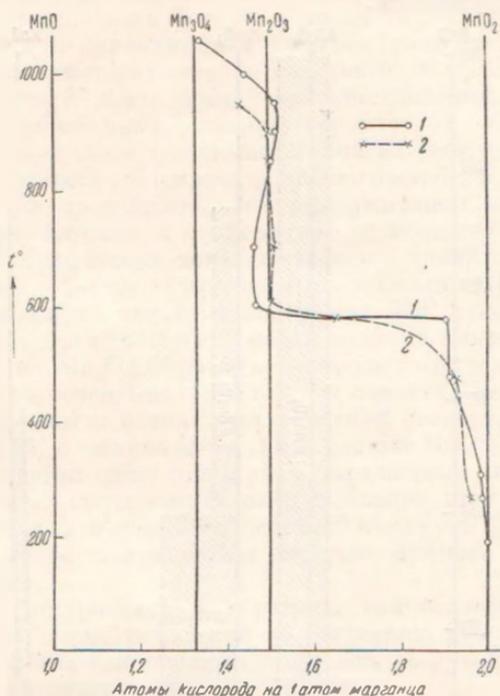
Дальнейшее нагревание до более высоких температур в интервале температур 625—950° вместо уменьшения в весе привело к его увеличению вследствие постепенного окисления β -гаусманитового твердого раствора. В результате такого окисления кривая состав—температура отклоняется от точки b_2 вправо от ординаты и состав препарата в точке e_2 при 950° отвечает $MnO_{1,54}$.

При дальнейшем нагревании в интервале 950—1060° на кривой состав—температура имеется второй разрыв e_2 — e_2 , отвечающий диссоциации β -курнакита с образованием β -гаусманита.

Вышесказанное подтверждается исследованием рентгенограмм препаратов, полученных нагреванием при различных температурах. На рентгенограмме образца, прогретого при 600 и 625°, преобладают линии гаусманита, в то время как на рентгенограмме образца, прогретого при 900°, преобладали линии β -курнакита. При 1000° снова преобладают линии β -гаусманита вследствие начавшегося процесса разложения β -курнакита.

Причина такого своеобразного поведения некоторых природных образцов пиролюзита заключается, таким образом, в наличии в них примеси α -курнакита, оставшегося в процессе генезиса неокисленным до двуокси марганца.

Наряду с природными образцами пиролюзита нами были исследованы кривые состав—температура также и для двух образцов синтетического пиролюзита 9/215 и 10/316 (табл. 18), полученных окислением при 175 и 215° образцов природного манганита различного строения. Эти кривые

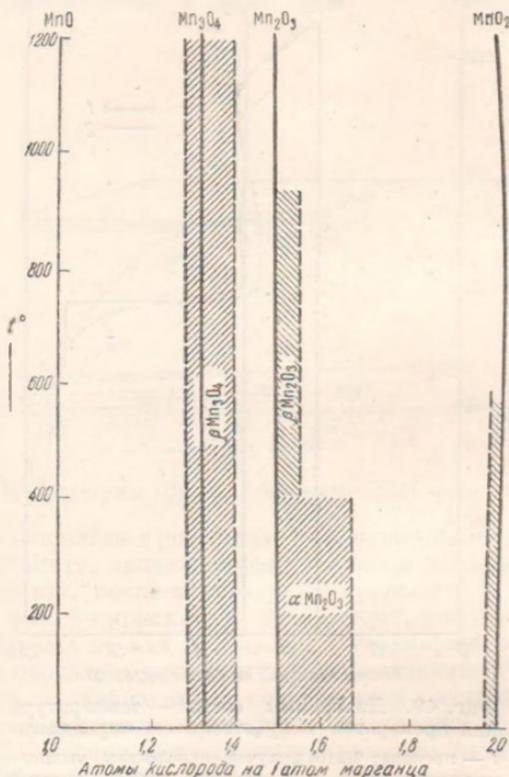


Фиг. 49. Диаграммы состав — температура для препаратов искусственного пиролюзита
1 — препарат 9/215, получен окислением рыхлого манганита 6/29; 2 — препарат 10/316, получен окислением плотного манганита 8/66

приведены на фиг. 49, а соответствующие числовые данные — в табл. 21, графы 7 и 8. Термограмма 4—4 (фиг. 45) первого из них, как мы видели выше, указывает на явное присутствие в нем α -курнакита (наличие эндотермического эффекта при 730°).

Интервал диссоциации пиролюзита в этих образцах расположен при 475—575°. Как видно из числовых данных, приведенных в табл. 21, и из фиг. 49, составы препаратов, полученных нагреванием образца 9/215 при 600 и 625°, расположены левее ординаты Mn_2O_3 , что указывает на образование, как и в случае природного образца 6/18, в результате разложения наряду с β -курнакитом также и гаусманитового твердого раствора. Наличие последнего подтверждается рентгеновским исследованием образцов 9/215 и 10/316, прогретых при 600°, указывающих на наличие в этих препаратах наряду с β - Mn_2O_3 заметных количеств гаусманита Mn_3O_4 , линии которого здесь преобладают.

Как и в случае образца 6/18, здесь дальнейшее нагревание при более высоких температурах вплоть до 950° ведет к уменьшению потери в весе, связанному, как показывают приведенные в табл. 21 анализы, с частичным окислением образовавшегося при 600° гаусманита с переходом его в β -курнакит. Это подтверждается исследованием рентгенограмм указанных образцов, прогретых при 900° , где β - Mn_2O_3 преобладает над гаусманитом. Как видно из фиг. 49, точки состава при этом смещаются вправо. При дальнейшем более высоком нагревании при 1060° β - Mn_2O_3 диссоциирует с образованием гаусманита.



Фиг. 50. Диаграмма состав — температура системы закись марганца — двуокись марганца, полученная при изучении природных образцов

Сопоставление данных, полученных при изучении природного образца пиролюзита 6/18 и синтетических пиролюзитов 9/215, 10/316, показывает, что по своей физико-химической природе образцы аналогичны и при нагревании до высоких температур ведут себя одинаково.

На фиг. 50 приведена диаграмма состав — температура, полученная ранее нами и Т. В. Роде [34] при изучении различных природных образцов. Гомогенные области около ординат Mn_3O_4 и Mn_2O_3 , где наблюдалась одна фаза, на диаграмме заштрихованы. Температура диссоциации пиролюзита принята нами равной 550° . Продукт нагревания пиролюзита с содержанием кислорода, отвечающим $x = 1,95$, при рентгенографическом исследовании показал наличие двух фаз: пиролюзита и β -курнакита. Это указывает на то, что если здесь и возможно образование твердых растворов, то в очень узкой области концентраций кислорода при x большем, чем 1,95. Далее, при x меньшем, чем 1,95, в интервале до $x = 1,55$ имеются две фазы —

пирролюзита и β -курнакита. При дальнейшем более высоком нагревании в интервале составов от $x = 1,55$ до $x = 1,50$ наблюдается образование β -курнакитового твердого раствора, устойчивого примерно до 925° . Затем в интервале от $x = 1,50$ до $x = 1,40$ имеется область гетерогенных систем, состоящих из β -курнакита и гаусманита. Температура диссоциации β -курнакита с образованием гаусманита принята нами равной 925° .

При содержании кислорода $x = 1,40$ и меньше до $x = 1,32$ рентгенографически была установлена только одна фаза гаусманита. Этой области отвечает заштрихованная часть диаграммы около ординаты Mn_3O_4 .

Заштрихованная область фиг. 50 в пределах составов от $x = 1,5$ до $x = 1,67$ отвечает α -курнакитовым твердым растворам, получаемым в результате термического разложения манганита. Эти растворы, как мы видели выше (см. фиг. 38 и стр. 119), устойчивы примерно до 400° .

α -Курнакит при обычных условиях термической обработки остается аморфным и не дает соответствующих линий на рентгенограмме и, таким образом, не может быть установлен рентгенографически. Однако в некоторых случаях, при продолжительном выдерживании образца в вакууме при температуре, близкой к температуре разложения пирролюзита, нам удалось рентгенографически доказать наличие линий α -курнакита. Так, например, состав образца природного пирролюзита 6/18 (табл. 18) после 48 час. выдерживания в тензиэвдиометре при 550° отвечал $MnO_{1,73}$ (см. табл. 27, стр. 189, преп. 6/18) и показал наличие линий смеси трех фаз: β - MnO_2 , β - Mn_2O_3 и α - Mn_2O_3 . Образец же природного пирролюзита 1/147, который, как видно на основании термического анализа, не содержал примеси α -курнакита, при почти одинаковых условиях (выдерживание в тензиэвдиометре при 615° в течение 48 час.) при составе $MnO_{1,575}$ (препарат 1/147, см. табл. 27) показал одни лишь ясно выраженные линии β - Mn_2O_3 .

Таким образом, приведенный рентгеноанализ препаратов, специально приготовленных термической обработкой в вакууме из природных пирролюзитов обоих типов, подтверждает наличие примеси α -курнакита в некоторых образцах.

Присутствие α -курнакита в образцах, как мы видели, легко может быть установлено термографически по появлению дополнительного эндотермического эффекта или перелома на кривой, следующего непосредственно за максимумом пирролюзитового эффекта.

Эти образцы генетически связаны с манганитом или другими низшими гидроокислами марганца, в результате окисления которых в качестве промежуточной фазы при окислении, например, карбонатных руд. В последнем случае появление дополнительного α -курнакитового эффекта, следующего за пирролюзитовым эффектом, объясняется неполным окислением имевшихся ранее низших соединений марганца.

Образование α -курнакита в качестве промежуточной фазы происходит не только при диссоциации манганита, но и при окислении искусственной закиси марганца (см. стр. 30 и кривую 4—4 фиг. 7 для препарата 12/87а).

Как увидим ниже, такое образование α -курнакита имеет место и в природных условиях при окислении, например, карбонатных руд. В последнем случае появление дополнительного α -курнакитового эффекта, следующего за пирролюзитовым эффектом, объясняется неполным окислением имевшихся ранее низших соединений марганца.

д) *Определение марганца различной валентности в природных и искусственных образцах двуокиси марганца.* Появление на термограммах некоторых образцов пирролюзитов дополнительного α -курнакитового эффекта, следующего за пирролюзитовым эффектом, вызвано присутствием примесей α -курнакита. Это подтверждается также химическим анализом этих образцов с определением трехвалентного марганца, выполненным по методике, предложенной А. К. Лаврухиной [27].

Так, для начального непрогретого образца пиролюзита 6/18 (табл. 18) содержание Mn_2O_3 получилось равным 13,60%, а для образца 7/754 (табл. 18) — 9,07%. В начальном образце 1/147 (табл. 18) трехвалентного марганца не было найдено. Последнее согласуется с термографическим анализом образца, не давшего на термограмме (см. кривую 1—1, фиг. 41) дополнительного эффекта (перелома), отвечающего разложению α -курнакита.

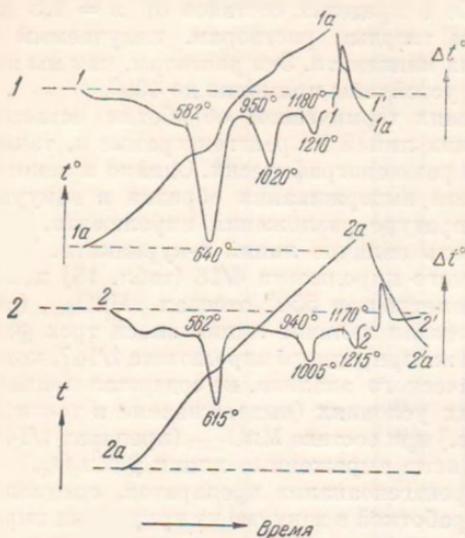
Закрывающийся в природных пиролюзитах в качестве примеси α -курнакит легко может быть удален при обработке образцов щелочами и кислотами. Пробы природного пиролюзита 6/18 (табл. 18) и искусственного препарата пиролюзита 9/215 (табл. 18), полученного окислением природного марганита, были сначала выдержаны с 25%-ным раствором натровой щелочи при 150° в течение 4 час., затем полученный осадок был обработан 20%-ной серной кислотой при нагревании на плитке в течение 2 час.

В результате такой обработки примесь α - Mn_2O_3 была разложена, и термограммы полученных таким образом препаратов (кривые 1—1 и 2—2, фиг. 51), не имели уже больше перелома, отвечающего диссоциации α -курнакита, наблюдавшегося на термограммах исходных образцов (кривые 1—1 и 4—4, фиг. 45).

е) *Исследование контактно-измененных природных окислов марганца.* Указанная выше схема диссоциации природных пиролюзитов может быть прослежена и подтверждена физико-химическим исследованием ряда природных

образцов, подвергавшихся воздействию высокой температуры в природных условиях. В качестве примера мы приведем результаты термического, химического и рентгеновского исследования образцов, взятых из разреза толщ руд одного из кавказских месторождений. Образцы доставлены нам и исследованы рентгенографически Г. М. Поповым. В табл. 23 приведены химические и рентгеновские данные для некоторых исследованных нами образцов, причем эти образцы взяты из слоев, расположенных в порядке увеличения глубины их залегания. В графе 5 табл. 23 дано расстояние данного слоя в сантиметрах от залегающих ниже их базальтов.

На фиг. 52 приведены термограммы, полученные для первых четырех образцов, помещенных в табл. 23. На термограмме 1—1, отвечающей наиболее удаленному от базальтов образцу 1/206 плотной руды состава $MnO_{1,55}$, за пиролюзитовым эндотермическим эффектом при 564—595° следует α -курнакитовый эффект диссоциации α -курнакита при 675—700°. Расположенные выше его эндотермические эффекты при 935—969° и 1170—1199° отвечают диссоциации β -курнакита и полиморфному превращению β -гаусманита. Полученная термограмма вполне аналогична таковой для пиролюзита 8/123 (см. кривую 3—3, фиг. 45).



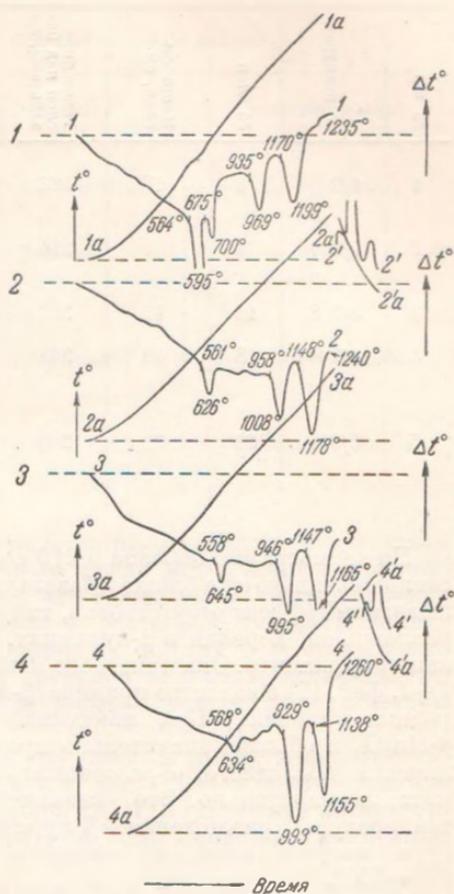
Фиг. 51. Термограммы образцов пиролюзита, обработанных щелочью и серной кислотой

1 — препарат получен обработкой образца 6/18 природного пиролюзита; 2 — препарат получен обработкой синтетического пиролюзита 9/215

Наличие на кривой эндотермического эффекта при 675—700° указывает на присутствие в образце α -курнакита. Таким образом, химическое, термографическое и рентгеновское изучение данного образца указывает, что он состоит из трех фаз: β - MnO_2 , β - Mn_2O_3 , обнаруженных рентгеноанализом, и α - Mn_2O_3 , обнаруженной термограммой. Эти три фазы образовались в результате воздействия высокой температуры оливиновых базальтов, прорвавших толщу осадочных пород, на имевшие здесь ранее отложения манганита (или же на продукты его частичного окисления). Повышение температуры доходило, по видимому, до 550—600°, т. е. температура здесь была выше температуры диссоциации манганита (275—300°) и приближалась к температуре, отвечающей диссоциации пиролюзита (550—600°).

Образец 2/207, взятый из пласта, расположенного ближе к базальтам, т. е. к источнику высокой температуры, подвергался более сильному нагреву, и процесс диссоциации здесь прошел глубже: состав образца отвечал $MnO_{1,73}$; на термограмме его (2—2', фиг. 52) полностью исчез эффект, отвечающий диссоциации α -курнакита, а пиролюзитовый эффект (при 561—626°) по сравнению с предыдущей кривой выражен более слабо. Это находится в согласии с рентгеноанализом образца, на основании которого линии β -курнакита в образце больше, чем линии оставшегося неразложившимся пиролюзита. О дальнейшем более глубоком продвижении

процесса диссоциации свидетельствует термограмма 3—3', отвечающая образцу 3/208 состава $MnO_{1,62}$, на которой пиролюзитовый эффект выражен еще более слабо. Аналогичный характер имеет и термограмма 4—4', отвечающая образцу 4/209 состава $MnO_{1,53}$, взятому из слоя, расположенного на расстоянии около 240 см от обнажений базальта. На его термограмме пиролюзитовый эффект все еще присутствует, хотя и мал, а эффект, отвечающий диссоциации β -курнакита, заметно увеличился, что указывает на значительное преобладание его в образце вследствие почти закончившегося процесса диссоциации пиролюзита. На рентгенограмме последнего образца наряду с линиями β - Mn_2O_3 и β - MnO_2 появились уже линии Mn_3O_4 , получившегося в результате разложения α -модификации курнакита. Температура нагрева образца, расположенного в данном слое (№ 18), не превышала 550—600°, так как пиролюзит полностью не разложился.



Фиг. 52. Термограммы контактно-измененных природных окислов марганца.

- 1 — образец 1/206; 2 — образец 2/207;
3 — образец 3/208; 4 — образец 4/209

№ п/п	№ препарата	№ слой	Мощность слоя, см	Расстояние слоя над базальтами, см	Характеристика
1	1/206	6	13	582	Плотная руда оолитового строения; черта черная
2	2/207	9	7	514	Плотная руда; черта буровато-черная
3	3/208	14	17	365	Плотная руда; черта темнобурая
4	4/209	18	40	240	Плотная руда темнокоричневого цвета с красным оттенком; черта буровато-черная
5	5/210	20	33	200	Плотная руда оолитового строения; черта буровато-черная

На термограмме образца 5/210 состава $MnO_{1,57}$, взятого из слоя № 20, расположенного еще ближе к базальтам на расстоянии около 200 см, пиролюзитовый эффект отсутствовал, так как в этом слое пиролюзит полностью разложился, перейдя в β -курнакит. Термограмма типична для β -модификации курнакита. Она приведена нами выше под номером 4/210 (см. кривую 1—1, фиг. 17) в качестве примера β -курнакита, образовавшегося в природных условиях. Как показывает рентгеновский анализ, количество β - Mn_2O_3 в образце значительно преобладает над количеством Mn_3O_4 . Количество последнего, образовавшегося в результате разложения α -курнакита, незначительно. Это указывает, что здесь еще не была достигнута температура разложения β -курнакита и, таким образом, температура нагрева слоя, из которого был взят образец, не превышала 925—950°.

Рассмотрение данных по физико-химическому изучению образцов руд, расположенных в различных слоях рассматриваемого разреза, находящегося над базальтами, позволяет сделать заключение об условиях температурного режима, имевшего место при образовании образцов из первичных отложений (условия генезиса).

2. γ -Модификация двуокиси марганца

При исследовании состава осадков, получающихся при окислении раствора сернистой соли закиси марганца перманганатом калия, Дюбуа [86] нашел, что при определенных условиях осаждения (при pH, равном 2, и температуре 60°) осадок имеет почти постоянный состав, отвечающий формуле $MnO_{1,57}$. На рентгенограмме одного из таких препаратов помпо линий, близких к таковым для β -модификации двуокиси, имелась одна центральная линия, которая не могла быть приписана ни одному из известных окислов или гидрокислов марганца. Автор приписал ее неизвестному промежуточному между MnO_2 и Mn_2O_3 окислу и полагал, что

измененных природных окислов марганца

Химический анализ, %			Атомы кислорода на 1 атом марганца	Фазовый состав по данным	
MnO ₂	MnO	сумма оксидов марганца		термического анализа	рентгеноанализа
75,19	11,24	86,43	1,85	$\beta\text{-MnO}_2 + \beta\text{-Mn}_2\text{O}_3 + \alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$	$\beta\text{-MnO}_2 + \beta\text{-Mn}_2\text{O}_3$
61,15	18,05	89,20	1,73	$\beta\text{-Mn}_2\text{O}_3 + \beta\text{-MnO}_2$	} $\beta\text{-Mn}_2\text{O}_3 + \beta\text{-MnO}_2$
60,07	30,23	90,30	1,62	То же	
58,40	31,30	91,70	1,58	$\beta\text{-Mn}_2\text{O}_3 + \beta\text{-MnO}_2$ (мало)	$\beta\text{-Mn}_2\text{O}_3 + \text{Mn}_3\text{O}_4 + \beta\text{-MnO}_2$
58,40	34,62	93,02	1,57	$\beta\text{-Mn}_2\text{O}_3$	$\beta\text{-Mn}_2\text{O}_3 + \text{Mn}_3\text{O}_4$

указанные выше полученные им препараты представляли собой смеси $\alpha\text{-MnO}_2$ с еще неизвестным промежуточным между Mn_2O_3 и MnO_2 окислом.

Впоследствии Глемзер [206] нашел, что аналогичную рентгенограмму дают препараты, полученные окислением растворов сульфата закиси марганца персульфатом аммония, и пришел к выводу о существовании новой кристаллической модификации двуокиси марганца, названной им $\gamma\text{-MnO}_2$. При нагревании $\gamma\text{-MnO}_2$ при 420° и выше она переходит в обычную β -модификацию двуокиси.

Фейткнехт и Марти [56], как уже указывалось выше, допускают существование для $\gamma\text{-MnO}_2$ двух форм «а» и «б», причем рентгенограмма формы «б» тождественна с $\gamma\text{-MnO}_2$ Глемзера [206]. Дальнейшие литературные данные о γ -модификации двуокиси уже были приведены нами выше (стр. 152).

Нами были приготовлены препараты $\gamma\text{-MnO}_2$ посредством: окисления растворов солей закиси марганца перманганатом или хлорноватокислым калием, окисления осадков гидрата закиси или трехокиси марганца хлором или бромом, разложения полиперманганитов кислотами и пр.

В табл. 24 приведены методы синтеза и данные химического и рентгеновского анализов для препаратов, отвечающих γ -модификации двуокиси марганца. Термограммы этих препаратов представлены на фиг. 53, 54 и 55.

Препарат 1/3 был получен окислением при 60° 5%-ного раствора сернокислой соли закиси марганца эквивалентным количеством 5%-ного раствора перманганата калия. После 2-часового отстаивания осадок был отфильтрован, промыт горячей водой до удаления иона SO_4^{2-} и высушен при 60° .

На термограмме I—I (фиг. 53), отвечающей этому препарату, в начале кривой при $325\text{—}360^\circ$ имеется типичный для γ -модификации двуокиси марганца экзотермический эффект, отвечающий превращению ее в β -модификацию. Последняя при дальнейшем нагревании дает на термограмме три типичных для нее эндотермических эффекта, а именно: пиролюзитовый (при $532\text{—}575^\circ$), β -курнакитовый (при $960\text{—}1025^\circ$) и обратимый β -гаусманитовый (при $1180\text{—}1225^\circ$).

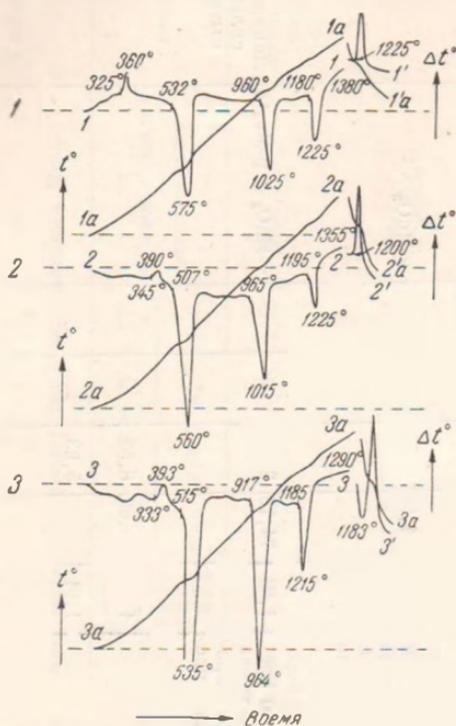
Условия синтеза и результаты исследования различных препаратов γ-модификации MnO₂

№ пп	№ препарата	Способ получения и обработки	Атомный вес в молекуле или в элементарной частице	Состав, %				Фазовый состав по рентгеноанализу	Примечание
				MnO ₂	MnO	K ₂ O	H ₂ O		
1	1/3	Окисление 5%-ного раствора сернистой соли закиси марганца эквивалентным количеством 5%-ного раствора перманганата калия при 60°. Осадок отмыт и высушен при 60°	1,98	96,41	1,24	0,06	2,29	γ-MnO ₂	Линии рентгенограммы размыты.
2	2/30	Хлорирование при нагревании измельченной и воде β-Mn ₂ O ₃ , полученной прокаливанием электролитической двуокиси марганца 2/220 (см. табл. 26) при 840°. Осадок промыт и высушен при 100°	1,85	84,04	11,65	—	4,31	γ-MnO ₂ + β-Mn ₂ O ₃	
3	3/44	Окисление раствора азотнокислого марганца (200 мл насыщенного раствора + 400 мл воды) постепенным добавлением при кипении хлорноватокислого калия (15 г). Осадок промыт и высушен при 100°	1,99	97,36	0,81	—	1,83	—	
4	4/52	Окисление при кипячении препарата β-Mn ₂ O ₃ , полученного прокаливанием электролитической двуокиси марганца 2/220 (см. табл. 26) при 840°, обработкой его разбавленной азотной кислотой и хлорноватокислым калием. Осадок промыт и высушен при 100°	2,00	96,97	—	—	3,13	—	
5	5/75	Аналогично препарату 4/62, но β-Mn ₂ O ₃ была получена прокаливанием при 760° и вместо разбавленной азотной кислоты обрабатывалась концентрированной с добавлением хлорноватокислого калия	1,99	99,04	0,55	—	0,41	—	

Таблица 24 (окончание)

№ п/п	№ препарата	Способ получения и обработки	АТОМЫ КИСЛОРОДА НА 1 АТОМ МАГНЕЗИЯ	Состав, %				Фазовый состав по рентгенанализу	Примечание
				MnO ₂	MnO	K ₂ O	H ₂ O		
6	6/84	Окисление бромом взвешенного в воде препарата 4/84 (табл. 6), полученного осаждением аммиаком из 10%-ного раствора сернистой соли закиси марганца и перекиси водорода. Осадок промыт и высушен при 60°	1,99	95,57	0,76	—	3,67	—	
7	7/64к	Обработка при нагревании 0,1 н. раствором соляной кислоты препарата кригтометана 7/64 (см. табл. 39), полученного разложением насыщенного раствора перманганата калия азотной кислотой. Осадок промыт и высушен при 60°	1,98	96,00	1,62	—	2,38	—	
8	8/8	Активный пиролизит, полученный выщелачиванием при нагревании с 20%-ной серной кислотой препарата β -Mn ₂ O ₃ от прокаливания электролитической двуокиси 2/220 (см. табл. 26) при 710°. Осадок промыт и высушен при 100°	1,98	94,53	1,26	—	4,21	γ -MnO ₂	
9	9/23	Активный пиролизит синтезирован аналогично препарату 8/8 выщелачиванием 20%-ной серной кислотой препарата β -Mn ₂ O ₃ , полученного обжигом пиролизита 7/754 (см. табл. 18) при 1050°. Осадок промыт и высушен при 100°	1,94	74,78	3,89	—	—	γ -MnO ₂ + β -Mn ₂ O ₃	Линии γ -MnO ₂ сильно размыты
10	10/50	Активный пиролизит	1,85	70,69	8,52	—	—	—	
11	11/91	То же	1,91	73,07	5,93	—	—	—	

Аналогичные экзотермические эффекты, отвечающие превращению γ -модификации в β -модификацию, имеются также на термограммах 2—2 и 3—3 (фиг. 53) препаратов 2/30 и 3/44 (табл. 24), полученных соответственно: окислением при кипячении твердой взвешенной в воде трехокси марганца газообразным хлором и окислением раствора азотно-кислого марганца хлорноватокислым калием.



Фиг. 53 Термограммы препаратов γ -модификации MnO_2 , полученных различными методами

1 — препарат 1/3 — окислением соли закисп марганца перманганатом; 2 — препарат 2/30 — хлорированием β -курнакита; 3 — препарат 3/44 — окислением соли закисп хлорноватокислым калием

Образец γ -модификации двуокиси марганца 1/3 после 2-часового нагревания при 300° сохранил термограмму и рентгенограмму исходной γ -модификации двуокиси. Нагревание же при 350° вызвало исчезновение на термограмме экзотермического эффекта превращения γ -модификации двуокиси в β -модификацию.

Рентгенограмма прогретого при 350° препарата отвечала β -модификации двуокиси марганца. Это подтвердило правильность нашего предположения о том, что экзотермический эффект в начале термограммы при 360° отвечает полиморфному превращению γ -модификации двуокиси марганца в β -модификацию. Это превращение связано с выделением тепла. Оно необратимо и лежит при более низкой температуре 325 — 350° , чем даваемая Глемзером 420° [206].

В табл. 25 (графа 1) приведены рентгеновские данные И. С. Морсзова и В. Г. Кузнецова [94], полученные для образца γ - MnO_2 , синтезированного

хлорированием β -курнакита в слабосолянокислом растворе при нагревании. Полученная рентгенограмма для γ -модификации двуокиси была расшифрована авторами, как отвечающая тетрагональной пространственно центрированной решетке с параметрами: $a=10,19 \text{ \AA}$, $c=8,07 \text{ \AA}$, $c/a=0,792$. На фиг. 44 представлен график (I) рентгенограммы порошка для указанного выше образца. Для сопоставления в табл. 25 (графа 4) приведены данные для γ - MnO_2 , полученные Глемзером [206].

Линии препарата 1/3 (табл. 24) получились размытыми, но совпадающими с линиями образца γ - MnO_2 , синтезированного хлорированием.

На рентгенограмме препарата 2/30 (табл. 24), тоже приготовленного хлорированием β -курнакита, наряду с линиями γ -модификации двуокиси имелись также и линии β -курнакита, неполностью окисленного хлором.

Термограммы с экзотермическими эффектами превращения γ - MnO_2 в β - MnO_2 , аналогичные предыдущим, дали также препараты γ -модификации двуокиси, полученные другими методами, указанными в табл. 24.

Рентгенограммы образцов γ -модификации MnO_2

№ п/п	1		2		3		4		5	
	γ - MnO_2 , полученное хлорированием β -курнакита [84]		γ - MnO_2 , препарат 8/8 (см. табл. 24), получен выщелачиванием β -курнакита серной кислотой		γ - MnO_2 в природном пилломелане 10 179 (см. табл. 54)		γ - MnO_2 , синтетическая по Глемверу [206]		Рамсделлит, Лен-Валлей, Нью Мексико [19]	
	D	I	D	I	D	I	D	I	D	I
1	3,939	8	3,996	3	3,968	5	3,884	Ср.	4,08	2
2	—	—	—	—	—	—	—	—	3,20	1
3	—	—	3,067	2	3,188	1	—	—	3,10	9
4	2,696	1	—	—	—	—	—	—	—	—
5	2,557	2	2,597	2	2,578	1	—	—	2,53	8
6	2,404	5	2,392	5	2,419	6	2,424	Ср.	2,40	4
7	2,321	3	2,355	2	2,317	4	—	—	2,32	4
8	2,107	5	2,114	5	2,137	7	2,112	Ср.	2,13	4
9	2,058	1	—	—	—	—	—	—	2,09	3
10	—	—	—	—	—	—	—	—	2,04	2
11	—	—	—	—	—	—	—	—	1,95	1
12	—	—	—	—	—	—	1,801	Ср.	1,88	5
13	—	—	—	—	—	—	—	—	1,82	2
14	1,607	7	1,616	5	1,652	6	1,617	Ср.	1,64	6
15	1,600	5	—	—	—	—	—	—	1,60	7
16	—	—	—	—	—	—	—	—	1,53	3
17	—	—	—	—	—	—	—	—	1,52	2
18	1,410	2	1,425	3	1,427	3	1,416	Оч. сл.	1,46	5
19	1,379	1	—	—	—	—	—	—	1,42	3
20	1,360	2	—	—	1,344	1	1,349	Оч. сл.	1,35	5
21	—	—	—	—	—	—	—	—	1,31	2
22	1,290	1	1,297	2	—	—	1,305	Оч. сл.	1,30	3
23	1,243	1	—	—	—	—	—	—	1,27	1
24	1,205	1	—	—	—	—	—	—	1,25	1
25	1,161	1	—	—	—	—	—	—	1,16	1
26	—	—	—	—	—	—	—	—	1,12	1
27	1,093	1	—	—	—	—	—	—	1,07	3
28	1,059	3	—	—	—	—	—	—	1,05	3

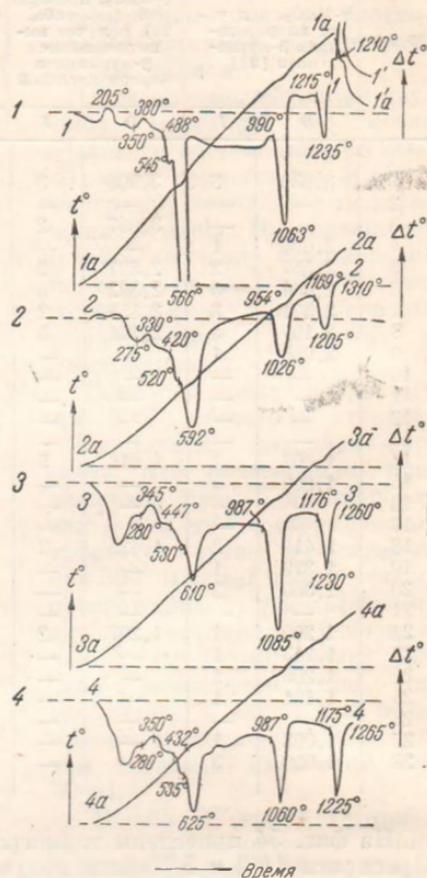
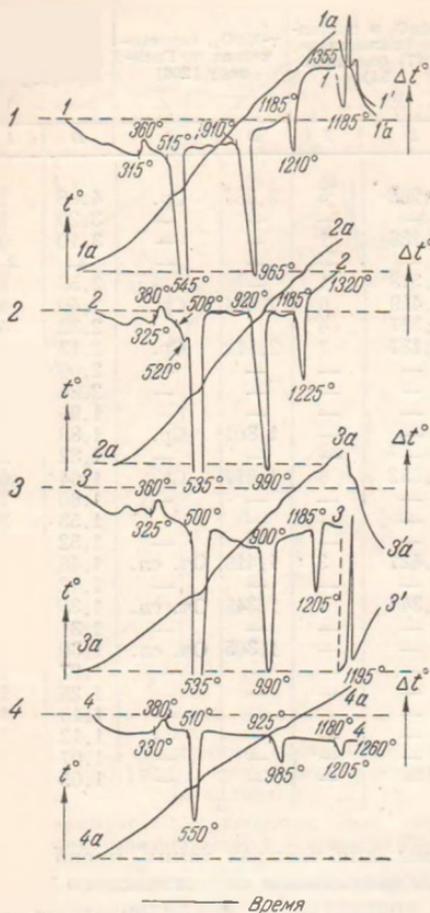
На фиг. 54 приведены термограммы для четырех таких препаратов. Препараты 4/62 и 5/75 были получены окислением синтетического β -курнакита азотной кислотой различной концентрации и хлорноватокислым калием. Препарат 6/84а получен окислением бромом препарата 4/84, представлявшего собой гидрогаусманитовый твердый раствор, условия синтеза которого приведены в табл. 6. Препарат 7/64к был получен в итоге обработки 0,1 н. соляной кислотой искусственного криштомелана 7/64, условия синтеза которого приведены в табл. 39 (см. ниже, стр. 256).

На термограммах всех приведенных на фиг. 54 препаратов имеются экзотермические эффекты в интервале температур 315—380°, отвечающие превращению γ -модификации двуокиси в β -модификацию. За ними уже следуют три эндотермических эффекта, типичных для β -модификации двуокиси, образовавшейся в результате этого превращения. Кроме того, на термограмме 2—2 препарата 5/75 имеется перелом при 520°, расположенный между началом и максимумом пиролюзитового эффекта. Он вызван, как будет показано ниже, наличием примеси полиперманганита, образовавшегося при окислении.

К той же группе препаратов γ -модификации двуокиси марганца могут быть отнесены некоторые препараты активной двуокиси,

полученные выщелачиванием β -курнакита 20%-ной серной кислотой (см. ниже, стр. 279, преп. 8/78).

На фиг. 55 приведены термограммы для четырех таких препаратов. Препарат 8/8 (табл. 24) получен обработкой 20%-ной серной кислотой



Фиг. 54. Термограммы препаратов γ -модификации MnO_2 , полученных различными методами.

1 — препарат 4/82 — окислением β -курнакита азотной кислотой в хлорвоатонислм калнем; 2 — препарат 5/75 — аналогично препарату 4/82, но с применением концентрированной азотной кислоты; 3 — препарат 6/84 — окислением бромом β -гидрогаусманитового твердого раствора (препарат 4/84); 4 — препарат 7/64 к — обработкой соляной кислотой препарата 7/64 криптомелана

Фиг. 55. Термограммы образцов активного пиролюзита

1 — образец 8/8; 2 — образец 9/23; 3 — образец 10/50; 4 — образец 11/91

β -курнакита, синтезированного нагреванием электролитической двуокиси 2/220 (табл. 26) при 710° ; препараты же 9/23, 10/50 и 11/91 приготовлены обработкой серной кислотой β -курнакита, получен-

ного термическим разложением природных образцов пиролюзита. На термограммах всех этих образцов имеются экзотермические эффекты с максимумами при 330 — 380° , отвечающие переходу γ - MnO_2 в β - MnO_2 .

В области пиролюзитового эффекта между его началом и максимумом у всех этих образцов имеется перелом в ходе кривой, отвечающий приросту в образцах полиперманганита. Рентгенограмма препарата 8/8 отвечала γ -модификации двуокиси (см. табл. 25, графа 2), а рентгенограмма препарата 9/23, наряду с сильно размытыми линиями γ -модификации, заключала еще линии неразложенного β -курнакита.

Таким образом, мы видим, что γ -модификация двуокиси марганца характеризуется типичной для нее термограммой, имеющей четыре эффекта: первый — небольшой экзотермический в области температур 325—360°, отвечающий переходу γ -модификации двуокиси марганца в β -модификацию, и три следующих за ним, характерных для образовавшейся β -MnO₂, — пиролюзитовый, β -курнакитовый и β -гаусманитовый.

Как будет показано ниже, при повышенном давлении переход γ -MnO₂ в β -MnO₂ имеет место при более низкой, чем 325—360°, температуре. Так, например, при проведении синтезов при давлении 250 атм. вместо образующейся при нормальных условиях γ -MnO₂ уже при 250° происходит образование β -MnO₂ (см. ниже, стр. 265, препарат 12/51, табл. 39 и термограмму 1—1 на фиг. 97).

К той же группе образцов γ -модификации двуокиси марганца могут быть отнесены препараты, получаемые при электролизе растворов солей закиси марганца. На термограммах последних препаратов вначале обычно имеется дополнительный эндотермический эффект удаления воды. Так как удаление последней происходит в широком интервале температур, то эндотермический эффект последнего процесса часто налагается на экзотермический эффект превращения γ -MnO₂ в β -MnO₂. Поэтому последний эффект здесь часто бывает выражен слабо. В табл. 26 приведены данные для образцов, полученных электролизом. На термограмме 1—1 (фиг. 56), отвечающей образцу «крупнокристаллической» двуокиси 1/211, полученному из Государственного института прикладной химии, за эндотермическим эффектом удаления воды с максимумом при 150° имеется ясно выраженный около 320° перелом, вызванный экзотермическим эффектом модификационного превращения γ -MnO₂ в β -MnO₂. Далее следуют типичные для образовавшейся в результате превращения β -MnO₂ эндотермические эффекты: пиролюзитовый, при 480—550—586° с переломом при 550°, β -курнакитовый, при 940—1005° и β -гаусманитовый, при 1200—1224°. Пиролюзитовый эффект расположен здесь при более низкой температуре, чем у рассмотренных ранее образцов β -MnO₂.

Образец той же электролитической двуокиси марганца, будучи нагрет на воздухе до 1100° (кривая 2—2, фиг. 56), т. е. немного выше β -курнакитового, но ниже β -гаусманитового эффекта, дает на кривой охлаждения 2'—2', начиная от 900°, ясно выраженный экзотермический эффект, отвечающий частичному окислению β -гаусманита, получившегося в результате диссоциации с образованием β -курнакита.

Обратимость процессов диссоциации β -курнакита и окисления β -гаусманита подтверждается также термограммами повторного нагревания и охлаждения (3—3 и 3'—3', фиг. 56) того же препарата 1/211, нагретого до 1100° (кривая 2—2).

Обычно такая обратимость бывает ясно выражена лишь у тонкодисперсных препаратов, нагревавшихся в течение сравнительно небольшого времени при температурах, не превышающих температуры β -гаусманитового эффекта.

Термограмма 4—4 (фиг. 56) отвечает тому же образцу электролитической двуокиси. Нагревание здесь было прервано при температуре 1010°, отвечающей максимуму β -курнакитового эффекта, при которой процесс

Результаты исследования препаратов электролитической двуокиси марганца и продуктов ее термической обработки

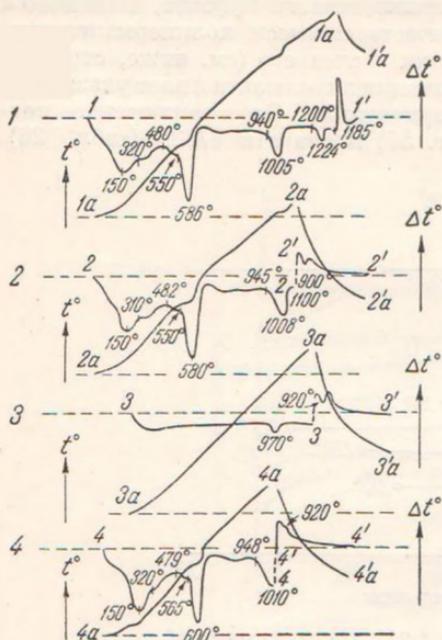
№ вып	№ препарата	Способ получения	Атомы кислорода на 1 атом марганца	Химический состав, %			Рентгеноанализ
				MnO ₂	MnO	H ₂ O	
1	1/211	Электролитическая двуокись марганца, полученная под названием «крупнокристаллической», из Государственного института прикладной химии. Высушена при 100°	2,00	92,9	—	7,1	Линии размыты
2	2/220	Электролитическая двуокись марганца, полученная с завода	1,98	93,23	1,57	5,2	То же
3	3/212	Электролитическая двуокись «тонкокристаллическая» из Государственного института прикладной химии	1,98	93,64	1,56	4,8	»
4	4/220	Электролитическая двуокись 2/220, прогретая при 350° в течение 48 час.	1,99	97,08	0,82	2,1	β-MnO ₂
5	5/220	Электролитическая двуокись 2/220, прогретая при 450° в течение 48 час.	1,88	89,54	9,96	0,5	β-MnO ₂ + +β-Mn ₂ O ₃
6	6/220	Электролитическая двуокись 2/220, обработанная при кипячении 2 н. азотной кислотой, высушена при 160°	2,00	96,2	—	3,8	—

перехода β-курнакита в гаусманит еще не полностью закончился. Вследствие этого и экзотермический эффект окисления гаусманита на кривой охлаждения 4'—4' при 920° выражен более слабо, чем на кривой охлаждения 2'—2'.

В табл. 26 приведены данные химического и рентгеновского анализов еще для двух полученных электролизом образцов двуокиси: образца 2/220 и образца «тонкокристаллической» двуокиси 3/212, полученного, как и образец двуокиси 1/211, из Государственного института прикладной химии.

На термограммах 1—1 и 2—2 этих образцов (фиг. 57) за эндотермическим эффектом удаления воды (при 130—135°) и экзотермическим эффектом превращения γ-MnO₂ в β-MnO₂ (при 325—345°) следуют три обычных для пиролюзита эндотермических эффекта. Отличие заключается в том, что на этих термограммах до максимума пиролюзитового эффекта, расположенного здесь в области более низких температур (420—580°), чем у безводных препаратов, имеется ясно выраженный перелом в ходе кривой при 475°. Это указывает на то, что физико-химическая природа и связанный с нею ход процесса диссоциации этих образцов являются более сложными. Наблюдаемый перелом в ходе приведенных кривых может быть вызван или полиморфным превращением вещества или наличием в нем примеси второй фазы, термические эффекты которой накладываются на таковые для основного вещества (пиролюзита). Для выяснения этого

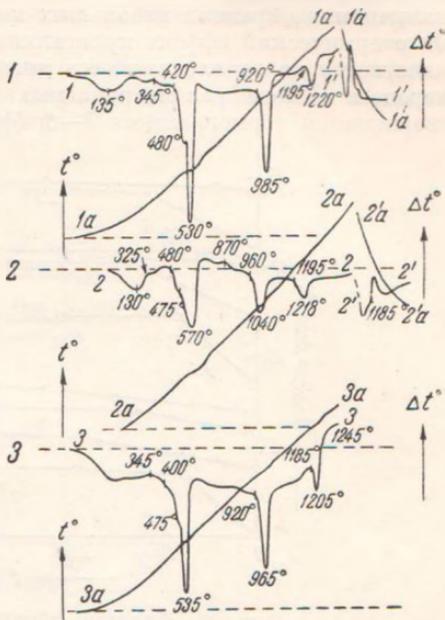
вопроса нами было произведено исследование препаратов, полученных нагреванием исходного вещества до температур, лежащих ниже и выше превращения, отвечающего рассматриваемому эффекту. Ввиду того что при продолжительном выдерживании превращения протекают при более низких температурах, мы выдержали препараты при 350 и 450°.



Время

Фиг. 56. Термограммы образцов электролитической «крупнокристаллической» двуокиси марганца.

1 — образец 1/211, нагрев выше β-гаусманитового эффекта; 2 — то же, нагрев ниже β-гаусманитового эффекта; 3 — то же, вторичный нагрев; 4 — то же, нагрев до температуры β-курнакитового эффекта



Время

Фиг. 57. Термограммы образцов электролитической двуокиси марганца.

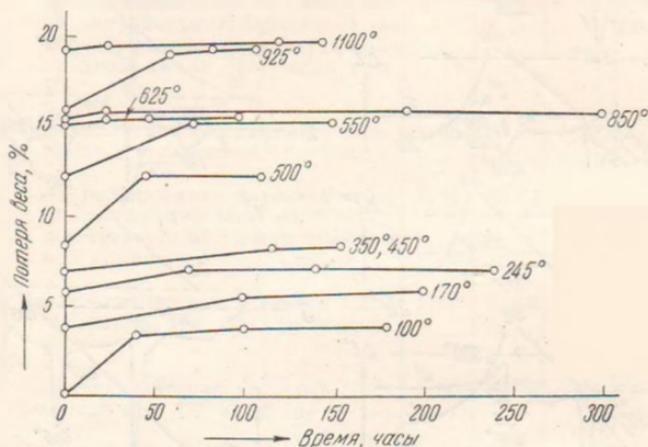
1 — образец 2/220, заводский; 2 — образец 3/212, «тоннокристаллический»; 3 — препарат 6/220, получен обработкой образца 2/220 азотной кислотой

Из приведенных в табл. 26 данных химического исследования образца 2/220, прогретого в течение 48 час. при 350° (препарат 4/220 состава $MnO_{1,98}$), т. е. при температуре, отвечающей превращению $\gamma-MnO_2$ в $\beta-MnO_2$, видно, что образец потерял лишь некоторое количество воды. Рентгенограмма его показала наличие ясно выраженных линий, по своему положению отвечающих β-модификации двуокиси. Тот же образец, прогретый при 450° в вакууме (препарат 5/220, табл. 26), показал состав, отвечающий формуле $MnO_{1,88}$, т. е. он уже заметным образом начал диссоциировать, и на рентгенограмме его наряду с линиями β-модификации двуокиси появились линии β-модификации трехокиси (β-курнакита).

Отсутствие на рентгенограммах препаратов, прогретых при 350 и 450°, каких-либо дополнительных линий, помимо линий $\beta-MnO_2$ и $\beta-Mn_2O_3$, хотя и свидетельствует об отсутствии полимерного превращения у образовавшейся $\beta-MnO_2$, однако, не дает каких-либо указаний на наличие в исходном образце примеси дополнительной фазы. Отсутствие дополнительных линий может быть вызвано или небольшим количеством

примеси, не улавливаемым рентгеноанализом, или же ее аморфностью.

Приводимые ниже результаты, полученные нами при изучении условий образования и свойств полиперманганитов, а также результаты изучения препаратов, получаемых при обработке β -курнакита серной кислотой, привели к заключению, что рассматриваемый перелом в ходе термограмм, находящийся в области пиролюзитового эффекта, вызывается наличием в образцах небольших количеств примеси полиперманганита. Экзотермический эффект кристаллизации последнего (см. ниже, стр. 205) налагается на начало процесса диссоциации пиролюзита и дает указанный перелом в ходе рассматриваемых термограмм. Это заключение подтверждается термограммой 3—3 (фиг. 57) препарата 6/220 (табл. 26),



Фиг. 58. Изотермы образца 1/211 электролитической «крупнокристаллической» двуокиси марганца

полученного обработкой при кипячении 2 н. азотной кислотой препарата электролитической двуокиси 2/220. На термограмме имеются те же эндотермические эффекты, что и для исходного образца (кривая 1—1, фиг. 57). Однако имевшийся на последней кривой ясно выраженный дополнительный эффект (перелом) при 480° на термограмме 3—3 образца 6/220 выражен более слабо. Это объясняется почти полным разрушением примеси полиперманганита при обработке препарата азотной кислотой.

Наличие аналогичных переломов, вызванных примесью полиперманганита, установлено нами также на термограммах других образцов γ -модификации двуокиси марганца.

Рентгенограммы препаратов 1/211, 2/220 и 3/212 электролитической двуокиси (см. табл. 26) характеризуются диффузными линиями благодаря весьма малым размерам кристаллов. Отражения слабой и средней интенсивности здесь настолько размыты, что сливаются с фоном.

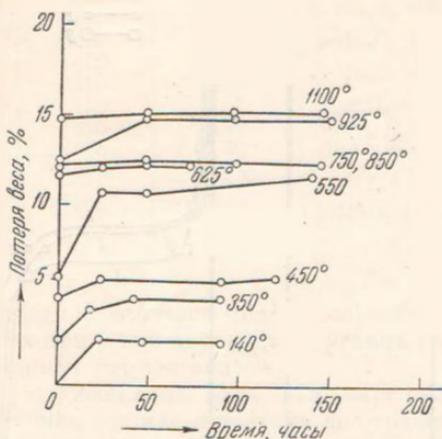
На фиг. 58 и 59 приведены изотермы диссоциации для «крупнокристаллического» 1/211 и «тонкодисперсного» 3/212 образцов электролитической двуокиси марганца.

Изотермы для них, как и в случае безводных образцов β -модификации двуокиси (см. фиг. 46, стр. 164), образуют сгущения в трех областях температур: 140—450°, 500—850° и 925—1100°. Так как эти образцы являются гидратированными, то в первой из этих областей, отвечающей довольно широкому интервалу потери веса (до 6%), идет постепенное удаление воды.

Однако уже и в этой области наряду с водой начинается удаление активного кислорода. Так, например, после выдерживания при 350° состав образца 1/211 (см. табл. 26, препарат 4) отвечал формуле $MnO_{1,99}$, а состав образца 3/212 (табл. 26, препарат 5) — формуле $MnO_{1,85}$, между тем как исходные составы отвечали формулам $MnO_{2,00}$ и $MnO_{1,98}$.

Состав этих препаратов, выдержанных при 450° , отвечал уже формулам $MnO_{1,92}$ и $MnO_{1,88}$. Это указывает на заметное разложение образцов при этой температуре.

В областях, лежащих между указанными выше сгущениями изотерм, происходит диссоциация β -модификации двуокиси при $450-625^\circ$ и диссоциация образовавшегося β -курнакита при $850-925^\circ$.



Фиг. 59. Изотермы образца 3/212 электролитической «тонкокристаллической» двуокиси марганца

Диаграммы состав — температура для рассматриваемых образцов γ -модификации двуокиси представлены на фиг. 60: кривая 1 для образца 1/211, а кривая 2 для образца 3/212. Соответствующие числовые данные приведены в табл. 21 (графы 4 и 5). Положение области разрыва $a-b$ в ходе кривых, отвечающей диссоциации двуокиси, имеет здесь место около 475° , т. е. примерно при той же температуре, что и для образца двуокиси, полученной термическим разложением азотнокислого марганца. Второй разрыв $c-g$ в ходе этих кривых происходит около 875° .

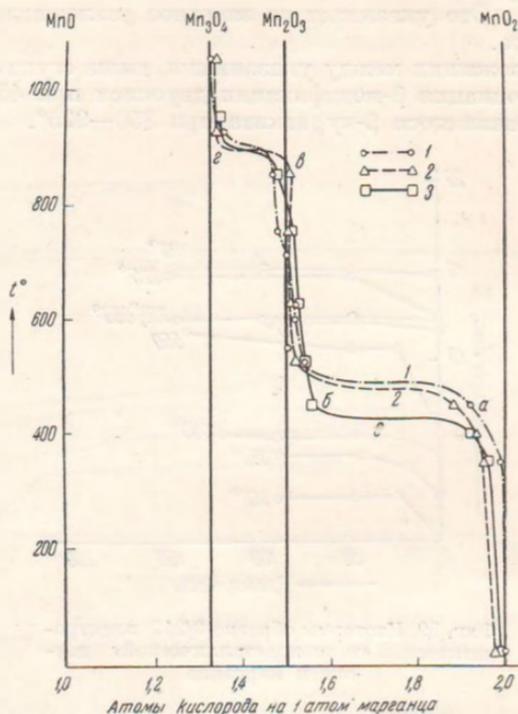
Для выяснения вопроса, как идет процесс диссоциации электролитической двуокиси и не наблюдается ли образование при ее разложении наряду с β -курнакитом также и небольшого количества гаусманита, что имеет место у некоторых рассмотренных выше природных образцов, заключающих примесь α - Mn_2O_3 , нами были проведены опыты по термическому разложению образца «тонкокристаллической» электролитической двуокиси 3/212 в тензиэвдиометре с химическим и рентгеновским анализом осадков, получившихся в результате разложения. Результаты этих опытов сведены в табл. 27 и графически представлены на фиг. 61.

Как видно из приведенных здесь данных, при диссоциации образца ниже 825° здесь не происходит образования гаусманита в заметных количествах.

Препараты состава $MnO_{1,67}$ и $MnO_{1,59}$, полученные после нагревания двуокиси при 525 и 550° , дали на рентгенограммах линии смеси двух фаз

β - Mn_2O_3 и β - MnO_2 . Количество β -модификации двуокиси марганца в последнем из этих препаратов, судя по рентгеноанализу, было невелико.

Препараты же состава $MnO_{1,53}$ и $MnO_{1,52}$, полученные нагреванием того же образца 3/212 при 650 и 750°, дали на рентгенограммах линии β -курнакита и следы линий β -гаусманита.



Фиг. 60. Диаграммы состав — температура для различных образцов γ -модификации MnO_2

1 — образец 1/211 электролитической «крупнокристаллической» двуокиси; 2 — образец 3/212 электролитической «тоннокристаллической» двуокиси; 3 — препарат 1/3, получен окислением соли ванкис перманганатом

Отсутствие ясно выраженных линий β -гаусманита на всех рентгенограммах препаратов, приготовленных термическим разложением образца электролитической двуокиси 3/212 в интервале 525—750°, а также отсутствие на термограммах этих препаратов (фиг. 56 и 57) переломов около 725—800° указывают, что в исходных образцах отсутствует примесь α -курнакита, дающая гаусманит в результате своей диссоциации при этих температурах.

В табл. 27 для сопоставления помещены под №№ 10 и 11 уже ранее приведенные нами результаты (см. стр. 173) по исследованию препаратов, полученных после разложения в вакууме природного пиролюзита 1/147 при 615° и природного пиролюзита 6/18 при 550°. Для первого препарата при составе $MnO_{1,576}$ на рентгенограмме были получены одни лишь ясно выраженные линии β -курнакита (наличие линий гаусманита осталось под вопросом); для второго препарата получены линии смеси трех фаз: пиролюзита, β -курнакита и α -курнакита.

Результаты исследования препаратов, полученных термическим разложением различных образцов двуокиси марганца в вакууме

№ п/п	№ препарата	Температура нагрева в вакууме °С	Атомы кислорода на 1 атом марганца	Фазы по рентгеноанализу
1	3/212 (см. табл. 26)	Комн.	1,98	Линии размыты
2	То же	450	1,88	β-Mn ₂ O ₃ + β-MnO ₂
3	»	525	1,67	
4	»	550	1,59	β-Mn ₂ O ₃ + β-MnO ₂ (мало)
5	»	650	1,53	β-Mn ₂ O ₃ + Mn ₃ O ₄ (следы?)
6	»	750	1,53	
7	»	750	1,52	β-Mn ₂ O ₃ + Mn ₃ O ₄ (следы?)
8	»	825	1,48	β-Mn ₂ O ₃ + Mn ₃ O ₄
9	»	905	1,36	Mn ₃ O ₄ + β-Mn ₂ O ₃
10	1/147 (см. табл. 18)	615	1,575	β-Mn ₂ O ₃
11	6/18 (см. табл. 18)	550	1,73	β-MnO ₂ + β-Mn ₂ O ₃ + α-Mn ₂ O ₃

На фиг. 60 кривая 3 отвечает диаграмме состав — температура для препарата 1/3 γ-модификации двуокиси марганца (табл. 24), полученной окислением соли закиси перманганатом.

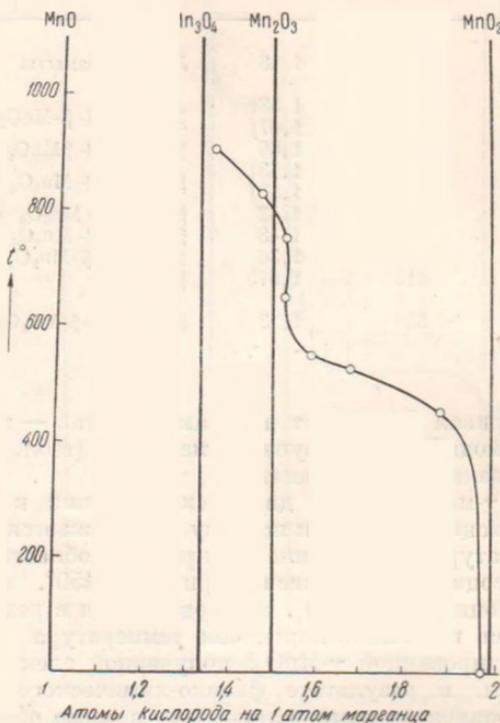
Превращение γ-модификации двуокиси марганца в β-модификацию не связано с изменением состава и поэтому не отражается на ходе кривых состав — температура. Положение на кривой 3 области разрыва а—б, отвечающего диссоциации двуокиси, при 400—450°, показывает, что температура диссоциации β-MnO₂, образовавшейся в результате данного превращения, здесь несколько ниже, чем температура диссоциации для препаратов гидратированной γ-MnO₂, полученной электролизом.

Таким образом, в результате физико-химического изучения ряда искусственных препаратов нами установлено помимо обычной β-модификации MnO₂ (пирролюзита) образование γ-модификации MnO₂ с типичной для нее термограммой с экзотермическим эффектом необратимого перехода γ-MnO₂ в β-MnO₂ при 325—360° и с характерной для нее рентгенограммой. Образование γ-MnO₂ наблюдалось нами в следующих случаях: 1) при окислении раствора соли закиси марганца в определенных условиях перманганатом калия; 2) при окислении раствора азотнокислой соли закиси марганца хлорноватокалиевой солью; 3) при окислении бромом гидроксидов марганца, отвечающих низшим степеням окисления; 4) при обработке в определенных условиях осадка β-курнакита хлором, азотной кислотой с хлорноватокалиевой солью или серной кислотой; 5) при электролизе солей двухвалентного марганца и 6) при гидролизе растворов солей четырехвалентного марганца.

γ-MnO₂ при термической обработке при 325—360° необратимо переходит с выделением тепла в β-модификацию. Переход γ-MnO₂ при нагревании в криптомелан, как указывают Коль, Водслей и Волклей [208], а также Мак Мурди и Головато [2], не имеет места. Наблюдавшееся указанными авторами появление линий криптомелана на рентгенограммах термически обработанных препаратов γ-MnO₂ объясняется нами кристаллизацией тонкодисперсного криптомелана, уже имевшегося в исходных образцах. Заключение последних авторов о переходе криптомелана

в биксбиит и далее в гаусманит также ошибочно (см. ниже, стр. 269). Найдя $\gamma\text{-MnO}_2$ обнаружено намп в ряде природных образцов псиломеланов (см. ниже, стр. 333).

Мур, Эллис и Селвуд [37] утверждают, что $\gamma\text{-MnO}_2$, синтезированная по Глемзеру (окислением раствора соли закиси марганца перманганатом калия в присутствии азотнокислого калия), при продолжительном нагревании в условиях умеренного вакуума при 500° дает последовательно:



Фиг. 61. Диаграмма состав — температура для образца 3/212 электролитической «тонкокристаллической» $\gamma\text{-MnO}_2$

$\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$ ($\gamma\text{-Mn}_2\text{O}_3$ по терминологии авторов), Mn_3O_4 и MnO . Мы не будем останавливаться здесь на последнем утверждении авторов об образовании в указанных условиях в конечном итоге закиси марганца, так как подтверждающих это положение экспериментальных данных авторами не приведено.

Утверждение авторов об образовании при диссоциации $\gamma\text{-MnO}_2$ в указанных условиях $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$ также не соответствует полученным нами результатам. Как мы видели выше, $\gamma\text{-MnO}_2$, синтезированная различными методами, при нагревании до $325\text{--}380^\circ$ превращается всегда сначала в $\beta\text{-MnO}_2$. Последняя же при дальнейшем нагревании дает последовательно β -курнакит и гаусманит. Образования из $\gamma\text{-MnO}_2$ α -курнакита ($\gamma\text{-Mn}_2\text{O}_3$ по Муру и др. [37]), дающего на термограммах, как мы видели выше, типичный α -курнакитовый эффект диссоциации, намп ни в одном случае не наблюдалось. Рентгеновское исследование продуктов, полученных в результате нагревания $\gamma\text{-MnO}_2$ в интервале температур от 325 до 475° [94], также показывает, что образования $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$ в этих условиях не происходит.

Кроме того, поведение α -модификации Mn_2O_3 , образовавшейся, как утверждают авторы, в результате диссоциации γ - MnO_2 , при нагревании ее в кислороде не обычно. В отличие от образца α - Mn_2O_3 , синтезированного термическим разложением манганита, она окисляется при 250° лишь незначительно даже при весьма продолжительном нагревании при этой температуре.

Принимая авторами приведенная выше схема разложения γ - MnO_2 , опровергается, кроме того, данными самих же авторов для другого образца γ - MnO_2 , полученного осаждением соли закиси марганца персульфатом аммония и нагревавшегося затем в кислороде (37, табл. II, стр. 865). Как показывают приведенные авторами в этой таблице рентгеновские данные, этот образец при нагревании перешел не в α - Mn_2O_3 , а в пиролюзит уже при 300° . Более высокий нагрев в тех же условиях при 400° дал наряду с пиролюзитом уже некоторое количество трехокси марганца (β - Mn_2O_3).

Отмеченное необычное поведение первого из указанных выше образцов заставляет предположить, что этот образец хотя и отвечал по своему составу двуокиси марганца, однако по своей физико-химической природе не являлся модификацией γ - MnO_2 . Отмеченное авторами разложение его при 500° сначала с образованием α - Mn_2O_3 , а затем Mn_3O_4 аналогично поведению так называемых «порштых руд», получающихся в результате выветривания карбонатов марганца. Последние образования, как нами будет показано ниже (стр. 359), могут представлять собой α -курнакитовые твердые растворы, содержащие избыток активного кислорода по сравнению с составом α -курнакита.

В. ВЫВОДЫ

На основании рассмотрения полученных нами результатов можно сказать, что существование ряда модификаций двуокиси марганца, приводимых в литературе, не подтверждается физико-химическим изучением препаратов, синтезированных с применением методов, рекомендуемых для их получения. Среди исследованных нами синтетических и природных образцов установлено существование лишь двух модификаций для двуокиси марганца: γ и β .

а) Обозначение γ - MnO_2 сохраняется нами для модификации двуокиси марганца, устойчивой при нагревании в нормальных условиях до 325 — 380° . Решетка ее, по данным В. Г. Кузнецова, тетрагональная, пространственно центрированная с параметрами: $a = 10,19 \text{ \AA}$, $c = 8,07 \text{ \AA}$ и $c/a = 0,792$. Согласно литературным данным она может быть рассчитана также как ромбическая с параметрами: $a = 9,32 \text{ \AA}$, $b = 4,46 \text{ \AA}$ и $c = 2,850 \text{ \AA}$ [212] или, по другим данным, как ромбическая с параметрами: $a = 4,43 \text{ \AA}$, $b = 9,36 \text{ \AA}$ и $c = 2,85 \text{ \AA}$ [153]. Природный рамсделлит, по видимому, тождествен с γ -модификацией MnO_2 . Орторомбическая решетка рамсделлита с параметрами: $a = 4,533 \text{ \AA}$, $b = 9,27 \text{ \AA}$ и $c = 2,866 \text{ \AA}$ близка к решетке γ - MnO_2 . Типичным для γ - MnO_2 является имеющийся на ее дифференциальной термограмме экзотермический эффект при 325 — 380° , отвечающий переходу ее в β - MnO_2 ; при дальнейшем нагревании имеются эндотермические эффекты: пиролюзитовый при 530 — 570° , β -курнакитовый при ~ 940 — 1025° и обратимый β -гаусманитовый при 1180 — 1220° .

б) Обозначение β - MnO_2 сохраняется нами для синтетических и природных образцов, аналогичных по своей физико-химической природе природному пиролюзиту. Решетка β - MnO_2 тетрагональная, типа рутила с параметрами: $a = 4,398 \text{ \AA}$, $c = 2,867 \text{ \AA}$ и $c/a = 0,6519$. На дифференциальной термограмме β - MnO_2 имеются следующие эндотермические

эффекты: пиролюзитовый при $\sim 540-600^\circ$, β -курнакитовый при $940-1025^\circ$ и β -гаусманитовый при $1180-1220^\circ$.

γ - MnO_2 может быть получена синтетически: 1) окислением при определенных условиях в растворах солей закиси марганца перманганатом и другими окислителями; 2) электролизом солей закиси марганца; 3) окислением β -курнакита хлором или другими окислителями и некоторыми другими методами.

β - MnO_2 получается синтетически: 1) термическим разложением азотно-кислой соли закиси марганца; 2) окислением в растворах азотнокислой соли закиси марганца концентрированной азотной кислотой и хлорноватокислым калием; 3) обработкой концентрированной азотной кислотой некоторых природных и искусственных соединений марганца низкой валентности, как то: природного или синтетического манганита ($MnO \cdot OH$), трехокси марганца (β -курнакита) и продукта, полученного после нагревания углекислого марганца на воздухе.

Остальные методы синтеза, указываемые в литературе, приводят к образованию β - MnO_2 не в чистом виде, а в смеси с γ - MnO_2 или со сложными окислами или полиперманганатами, содержащими посторонние металлы.

Образование, согласно Дюбуа [86, стр. 461], β - MnO_2 в результате термической обработки криптомелана, принимаемого Дюбуа за α - MnO_2 , не имеет места, хотя Коль и сотрудники [208] тоже указывают на образование β - MnO_2 при нагревании криптомеланов, называемых последними авторами δ - MnO_2 . Последний вопрос, а также вопрос о природе препаратов, обозначаемых в литературе как α - и δ -модификации MnO_2 , рассматриваются нами ниже подробно (см. стр. 198 и 269).

XIV. СОЕДИНЕНИЯ ДВУОКСИ МАРГАНЦА С ОКИСЛАМИ МАРГАНЦА НИЗШЕЙ ВАЛЕНТНОСТИ И ОКИСЛАМИ ДРУГИХ МЕТАЛЛОВ

А. ОБЩИЙ ОБЗОР

Как нами было указано выше, двуокись марганца, согласно данным многих авторов, кроме β - и двух форм «а» и «б» γ -модификаций образуется и может быть получена еще в виде особых модификаций, обозначенных как α - и δ - MnO_2 .

При физико-химическом исследовании искусственных препаратов, полученных методами, рекомендуемыми для синтеза α - и δ -модификаций двуокиси марганца, нами найдено, что препараты эти, содержащие всегда примеси калия или других посторонних металлов, по своим свойствам и поведению могут быть рассматриваемы не как особые модификации двуокиси марганца, а как соединения двуокиси марганца с окислами посторонних металлов — сложные окислы. С химической точки зрения они рассматриваются как соединения, производные от двуокиси марганца, как кислотного ангидрида, т. е. как соли марганцоватистой кислоты. Эти соединения в литературе обычно называются манганитами [56, 140]. Однако для унификации номенклатуры более целесообразно называть их перманганитами [41, стр. 274; 139], сохранив, как мы привели выше, название манганиты для соединений, производных от трехокиси марганца. Поэтому в дальнейшем вместо названия манганиты, часто применяемого в литературе, мы будем применять термин перманганиты. Соединения, производные ангидридов MnO_3 и Mn_2O_7 , будут называться манганатами и перманганатами.

Соответствующие производные четырехвалентных железа, кобальта и никеля [16] по аналогии должны быть названы перферритами, перкобальтитами [139] и перникелитами.

В зависимости от условий и метода синтеза получаемые осадки могут представлять собой или чистые простые окислы (β - и γ -модификации MnO_2), или перманганиты различных металлов или, наконец, отвечать смеси простых окислов и перманганитов. В связи с этим, прежде чем перейти к выяснению физико-химической природы α - MnO_2 , намп рассмотрен вопрос о природе перманганитов.

1. Полиперманганиты

Двуокись марганца — амфотерное соединение и поэтому наряду с основными обладает также и слабо выраженными кислотными свойствами, образуя соли при взаимодействии с основаниями.

Образование таких солей имеет место не только при синтезах, но и в природных условиях. Так, еще в 1903 г. Н. С. Курнаков и Н. И. Подкопаев [215] в результате химического анализа «черного землистого кобальта» с горы Высокой в Нижнем Тагиле пришли к выводу, что исследованный

образец представляет собой минерал асболит, т. е. водный полиперманганит кобальта и никеля: $(\text{Co}, \text{Ni})\text{O} \cdot n\text{MnO}_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$, где $n = 7,51$ и $m = 3,09$.

Бляццем [195] было показано, что гидратированная двуокись марганца обладает кислотными свойствами и может быть рассматриваема как марганцоватистая кислота с формулой H_2MnO_3 . При обработке гидратированной двуокиси марганца аммиаком, охлажденный полученный продукт твердой углекислотой и постепенном удалении аммиака откочкой было установлено образование нормальной п. кислой солей этой кислоты. Остаток после полного удаления аммиака отвечал составу $\text{MnO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

В литературе приводятся указания на методы синтеза и других солей этой кислоты, например перманганита натрия [216].

Вследствие весьма слабо выраженных кислотных свойств марганцоватистой кислоты обычно при синтезе ее производных имеют дело не с перманганитами, а с полиперманганитами различных металлов сложного состава. Приводятся методы получения и дается химический состав полиперманганитов калия, натрия, кальция, стронция, бария, магния, цинка, кобальта, железа, хрома, меди, свинца, ртути, серебра и др. Наряду с простыми полиперманганитами, являющимися производными ангидрида MnO_2 , описаны также соединения, содержащие комплексные анионы, т. е. наряду с марганцоватистым, также и анионы других кислот, как, например, молибденовой и вольфрамовой [41]. Указанные данные о полиперманганитах получены в основном при применении обычных препаративных методов исследования.

До сих пор оставалась невыясненной физико-химическая природа получающихся здесь соединений: являются ли они определенными соединениями стехиометрического состава или же можно считать, что изменяя в составе различных полиперманганитов объясняются тем, что препараты эти, как продукты гидролиза одного или большего числа перманганитов, представляют собой соединения переменного состава, или же, наконец, они являются соединениями, в которых различные основания сорбированы гидратированной двуокисью.

К рассматриваемой группе веществ должны быть отнесены также природные соединения (минералы), объединявшиеся ранее под общим названием пситомеланов (см. главу о пситомеланах, стр. 329).

Согласно литературным данным, полиперманганиты могут быть синтезированы как сухим, так и мокрым путем.

Полиперманганиты, получаемые сухим путем в результате термического разложения манганатов или перманганатов различных металлов или их смесей с другими солями, обычно описываются как кристаллические соединения, нерастворимые в воде. Полиперманганиты, получаемые мокрым путем, обычно аморфны, гидролизуются водой, и состав их весьма изменчив. Они образуются в том случае, когда двуокись марганца выпадает из растворов, содержащих соль другого металла; основные методы синтеза их аналогичны методам, применяемым при осаждении гидратированной двуокиси, но осаждение здесь надо производить в присутствии солей соответствующих металлов. Таким образом, для синтеза полиперманганитов мокрым путем могут быть применены следующие методы:

1) окисление солей закиси марганца в присутствии солей посторонних металлов молекулярным кислородом, перекисью водорода, персульфатами, хлором, бромом, перманганатом калия и другими окислителями;

2) восстановление высших соединений марганца, в частности перманганата калия, в присутствии различных солей перекисью водорода, сернистой кислотой, спиртами, альдегидами и другими восстановителями;

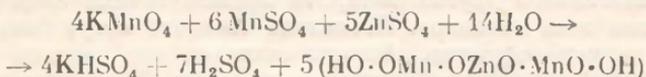
3) взаимодействие свежеосажденной двуокиси марганца с растворами различных солей.

Получаемые при этих синтезах препараты часто содержат помимо четырехвалентного также и двухвалентный марганец.

Гидратированные перманганиты калия образуются [217] при нагревании до высоких температур перманганата калия с последующим выщелачиванием полученных продуктов водой. Имеется также указание [218] на то, что после нагревания смеси перманганата калия с хлористым калием до 600—700° и последующей обработки сплавов водой были получены полиперманганиты калия следующего состава: $K_2O \cdot 8MnO_2 \cdot 3H_2O$; $K_2O \cdot 16MnO_2 \cdot 6H_2O$; $K_2O \cdot 32MnO_2 \cdot 10H_2O$.

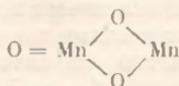
Кокозинши [219] было найдено, что препараты, полученные после нагревания до 600—1100° смесей перманганата калия и хлористого калия, при промывании водой постепенно теряют (в зависимости от продолжительности промывания) определенное количество калия. Автор полагает, что при промывании происходит замещение окиси калия эквивалентным количеством воды. Полученные таким образом препараты начинают терять воду лишь при 150—200°, что указывает на довольно прочную связь воды в них. Эти препараты рассматриваются автором как смеси полимарганцоватистых кислот с их калиевыми солями.

Образование аналогичных соединений имеет место и в случае окисления в присутствии калиевой щелочи соединений марганца низшей валентности различными окислителями, как, например, гидрата закиси марганца кислородом воздуха, а также при пропускании углекислого газа в щелочные растворы манганата калия. Простая обработка гидратированной двуокиси марганца растворами калиевой щелочи или карбоната также ведет к образованию полиперманганитов калия [41]. Последние могут образоваться и при взаимодействии перманганата калия с солями закиси марганца. Считают [41], что при объемном определении марганца в присутствии солей цинка взаимодействие идет согласно уравнению



с образованием перманганита цинка. При этом весь марганец выпадает в осадок в четырехвалентной форме. Саркар и Дар [32] изучали ход этой реакции при наличии в растворе ряда солей. Авторами было найдено, что при проведении реакции в горячем растворе многие металлы (за исключением щелочных) образуют перманганиты, в которых соотношения между окислом металла и двуокисью марганца различаются у разных металлов. Однако у каждого отдельного металла это соотношение остается постоянным и не зависит ни от концентрации ионов марганца и металла в растворе, ни от температуры, при которой ведется осаждение. Авторами были приготовлены перманганиты постоянного, по их утверждению, состава для меди, магния, кальция, бария, никеля и других элементов. Аналогичные перманганиты были приготовлены авторами и при взаимодействии свежеосажденной гидроокиси MnO_2 с солью соответствующего металла.

А. Г. Евдокимов, М. В. Богданович и А. А. Зуев [220] при определении содержания восстанавливающих сахаров в растворах пришли к заключению, что при этом происходит образование осадка марганцовистой соли марганцоватистой кислоты (перманганита марганца). Авторы приписывают этому осадку структурную формулу:



Фейткнехтом и Марти [56] рентгенографически были изучены препараты, полученные окислением в щелочных растворах гидрата закиси марганца и в аммиачных растворах солей закиси марганца молекулярным кислородом и перекисью водорода. В зависимости от условий окисления состав синтезированных препаратов изменялся в широких пределах от $MnO_{1,10}$ до $MnO_{1,89}$. Эти препараты дали до шести различных рентгенограмм.

По мнению авторов, наиболее окисленные препараты, полученные в результате такого синтеза и называемые авторами манганитами марганца, идентичны по своей физико-химической природе препаратам, получаемым при окислении солей закиси марганца перманганатом калия или бромом, а также препаратам, получаемым при восстановлении перманганата калия перекисью водорода.

По данным тех же авторов, рентгенограммы перманганитов марганца аналогичны рентгенограммам перманганитов, содержащих посторонние металлы (кальций, магний, алюминий, железо) и полученных окислением в растворах соли закиси марганца перманганатом калия в присутствии соли данного металла.

Авторы предполагают, что перманганиты обладают двухслойной решеткой, в которой между гексагональными слоями MnO_2 беспорядочно распределены промежуточные слои гидроокиси двухвалентного металла. Так как среднее значение коэффициента x в формуле MnO_x для перманганитов марганца получилось равным 1,8, то авторы приписывают перманганиту марганца формулу $4MnO_2 \cdot Mn(OH)_2$.

У соединений с более низкой степенью окисления часть четырехвалентных ионов Mn^{4+} главного слоя замещена, как предполагают авторы, трехвалентными ионами Mn^{3+} и часть ионов кислорода O^{2-} — гидроксильными ионами OH^- .

У перманганитов других металлов промежуточные слои состоят из гидроокислов этих металлов. Последние частично могут быть замещены гидратом закиси марганца. Авторы считают, что составы различных перманганитов, приводимые Саркаром и Даром [32], случайны.

По мнению Самсона и Водслея [221], структура перманганитов марганца более сложна, чем предполагают Фейткнехт и Марти [56]. При обработке этих соединений пирофосфатом калия в нейтральном растворе уксуснокислого аммония получается красное окрашивание раствора вследствие образования марганцевого комплекса с трехвалентным марганцем, что указывает на наличие последнего в исходном материале. Кроме того, перманганиты марганца, в зависимости от метода приготовления, могут удерживать до 6% не удаляемых промыванием окислов щелочных металлов. Заключаящийся в них натрий может целиком замещаться аммонием, а трехвалентный марганец — железом.

При пропускании кислорода через щелочной раствор со взвешенным гидратом закиси марганца Водслеем [222] были получены осадки, состав которых приблизительно отвечал формуле $(Na, Mn)Mn_3O_7 \cdot nH_2O$, где значение n колебалось между 1 и 2. По данным рентгеноанализа, они обладают гексагональной неупорядоченной решеткой с параметрами: $a = 8,41 \text{ \AA}$ и $c = 10,1 \text{ \AA}$. При обработке этих осадков растворами солей других металлов ионы натрия замещаются ионами этих металлов.

Делано [158] провел рентгеновское исследование препаратов перманганитов марганца, полученных окислением в щелочных растворах солей закиси марганца различными окислителями и, в частности, кислородом воздуха [223]. Эти соединения обычно характеризуются наличием на их рентгенограммах типичных линий $d_{hkl} = 7,3; 3,6; 2,45$ и $1,41$.

Для выяснения природы этих соединений и их отношения к криптомелану и так называемой δ - MnO_2 Делано [158] были исследованы рентгенограммы препаратов, полученных в результате прокалывания при 700° смесей углекислого калия и пиролюзита, взятых в различных соотношениях. Автор нашел, что в зависимости от соотношения взятых компонентов образуется или манганат (при соотношении $K_2CO_3 : MnO_2$, больше, чем 1 : 2), не дающий линий на рентгенограмме, или смеси криптомелана с перманганитом калия (при соотношениях между 1 : 4 и 1 : 8), или же смеси криптомелана с биксидитом (при соотношении, меньшем чем 1:8). Насыщенному калием криптомелану автор приписывает формулу октоперманганита $K_2Mn_8O_{16}$, что отвечает содержанию калия в два раза большему, чем это дается Флейшером и Ричмондом [19]. С точки зрения валентности это содержание калия соответствует содержанию бария и свинца в изоморфных с криптомеланом минералах — голландите BaR_8O_{16} и короладите PbR_8O_{16} . По мнению автора [158], группа криптомелана включает серию калиевых соединений составов, начиная от чистого Mn_8O_{16} до $K_2Mn_8O_{16}$. Криptomелан более устойчив, чем γ - MnO_2 и пиролюзит. Эндотермический эффект при $982,2^\circ$ на его термограмме связан с его разложением и образованием, по мнению автора, гаусманита и браунита. Последнее утверждение автора, как будет нами показано ниже, не отвечает действительности. Так называемые перманганиты марганца и соединения, относимые к δ - MnO_2 , включают переменные, но меньшие количества щелочи по сравнению с насыщенным перманганитом $K_2Mn_8O_{16}$. По мнению автора, плохо закристаллизованная δ - MnO_2 может при нагревании переходить в криптомелан. При выщелачивании разбавленной кислотой большая часть щелочи удаляется, и образуется одна из форм чистой двуокиси марганца.

Гидратированные полиперманганиты калия могут быть получены также восстановлением растворов перманганата калия различными восстановителями: перекисью водорода, павелевокислым и роданистым калием, спиртом, глицерином, сернистым газом на холоду, тиосульфатом и др. [41]. Состав образующихся осадков зависит от условий ведения опыта.

Кроме того, перманганит калия может быть получен [224, 142] при прибавлении слабой соляной кислоты к раствору перманганата калия с добавлением аммиака в количестве, необходимом для поддержания раствора нейтральным. После нагревания такого осадка при 400° он дает рентгенограмму криптомелана, отвечающую природному калиевому «истинному псиломелану» Рамсделла [152]. Для природного криптомелана Флейшер и Ричмонд [19] дают состав, отвечающий формуле KR_8O_{16} (?), где R — главным образом Mn^{4+} , а также Mn^{2+} , Zn, Co. Соотношения между количествами калия и R в природных образцах могут меняться. А. Г. Бетехтин [73, стр. 482] приводит для природного криптомелана формулу $K_2O \cdot MnO \cdot 15MnO_2 \cdot nH_2O$.

Найдено [224], что решетка природного криптомелана является тетрагональной, пространственно-центрированной с параметрами $a = 9,82 \text{ \AA}$ и $c = 2,86 \text{ \AA}$. В последнее время Матиссон и Водслей [225] нашли, что она является моноклинной с параметрами $a = 9,79 \text{ \AA}$, $b = 2,88 \text{ \AA}$ и $c = 9,94 \text{ \AA}$ и $\beta = 90^\circ 37'$; пространственная группа $Im(C_2)$ или $I^2/m(C_{2h})$. Состав образца криптомелана, исследованного авторами, отвечает формуле KR_8O_{16} . Формула $K_2Mn_8O_{16}$ с двумя полами калия, которую в предельном случае можно было бы приписать составу криптомелана, по мнению авторов, не согласуется со структурными данными. Широкое колебание содержания калия в природных образцах криптомеланов заставляет предположить [225], что при образовании их в природе в про-

пессе выделения двуокиси марганца имело место захватывание ионов калия с переходом части ионов четырехвалентного марганца в трех- и двухвалентное состояние. Эти более низковалентные ионы затем уже могли замещаться ионами посторонних металлов.

Криптомелан образует изоморфные смеси с голландитом и коронадитом [224], т. е. с соответствующими производными бария и свинца. Указанные минералы имеют одинаковую структуру ячейки, в которой калий, барий и свинец занимают одинаковое положение (см. ниже, стр. 200).

Как уже было указано, некоторые авторы [2,142], выделяющие в качестве особой модификации δ - MnO_2 , считают ее тонкодисперсным криптомеланом.

Для решения вопроса об обмене марганцем между растворами, содержащими ионы Mn^{2+} , и твердыми закисью и двуокисью марганца Жорденом [226] был использован метод меченых атомов. Было найдено, что такой обмен в случае твердой фазы, содержащей только двухвалентный марганец, протекает быстро и может быть полным, тогда как обмен с ионами четырехвалентного марганца в MnO_2 не имеет места. В перманганитах (манганоманганитах, по терминологии автора), полученных восстановлением перманганата калия спиртом, перекисью водорода и сульфатом закиси марганца, а также окислением последнего перекисью водорода, имеет место лишь частичный обмен марганца осадка на ионы Mn^{2+} раствора. Это указывает, что перманганиты построены из ионов Mn^{2+} и Mn^{4+} . Двухвалентные ионы Mn^{2+} осадка могут быть замещены другими катионами.

Нами показано, что не во всех случаях, принимаемых Фейткнехтом и Марти [56] и другими исследователями, высшие продукты окисления отвечают по своей физико-химической природе перманганитам. Так, например, высоко окисленные продукты, получающиеся в результате окисления щелочных растворов или гидрата закиси марганца бромом, могут отвечать не перманганиту марганца, а гидрогаусманитовому твердому раствору (см. препарат 8/10, состава $MnO_{1,67} \cdot 0,10H_2O$, табл. 6, стр. 57), или же γ - MnO_2 (см. препарат 6/84 состава $MnO_{1,9}$, табл. 24). Физико-химическая природа препаратов, получаемых при взаимодействии растворов перманганата калия и солей закиси марганца, как нами показано, может, в зависимости от условий, отвечать или γ - MnO_2 (препарат 1/3 состава $MnO_{1,98}$, табл. 24, стр. 177) или же смесям двуокиси марганца и полиперманганита калия (см. ниже, стр. 250). Вопрос о природе полиперманганитов других металлов рассмотрен ниже.

2. Об α -модификации двуокиси марганца

Ввиду того, что препараты α - MnO_2 , принимаемые различными авторами за особую модификацию двуокиси марганца, являются, согласно результатам наших исследований, полиперманганитами (криптомеланом и др.), мы остановимся здесь вкратце на литературных данных, относящихся к модификации α - MnO_2 .

При окислении солей марганца перманганатом калия образование осадка, точно отвечающего составу двуокиси, по мнению Горге [172], получается лишь в том случае, если раствор соли закиси прибавлять к раствору перманганата, а не наоборот. Дюбуа [86] были изучены составы осадков, образующихся при таком сливании растворов в различных условиях (концентрации реагирующих веществ, кислотности, температуры). Автор нашел, что получающиеся при этом препараты содержат обычно 2 атома кислорода на 1 атом марганца. Рентгеновское исследование одного из полученных осадков, прогретого при 100° , дало рентгенограмму, отличающуюся от таковой для β - MnO_2 и отвечающую, по мнению автора,

новой модификации двуокиси марганца, названной им α - MnO_2 . Это соединение было получено также восстановлением растворов перманганата калия перекисью водорода и другими методами. Степень окисления осадков α - MnO_2 , получавшихся при синтезах, возрастала с увеличением концентрации раствора перманганата. В составе их всегда содержался калий. Автор полагает, что окись калия, заключающаяся в осадках α - MnO_2 , адсорбирована двуокисью, хотя сам же указывает, что содержание ее даже при промывании с применением электролиза может быть снижено лишь весьма незначительно. Кривые состав — температура, а также дилатометрические кривые, полученные автором для препаратов α - MnO_2 , приготовленных различными методами, указывают, по мнению автора, на переход α - MnO_2 в β - MnO_2 при 500—540°.

Такой переход, как нами показано далее, на самом деле не имеет места, так как в указанных условиях синтеза образуется полиперманганит калия (криptomелан), который устойчив при этих температурах. Образование β - MnO_2 , наблюдавшееся автором, вызвано тем, что синтезированные им образцы представляли собой не чистые препараты криptomелана, а его смеси с аморфной двуокисью марганца.

Фейткнехт и Марти [56] получали α - MnO_2 нагреванием с водой или разбавленной азотной кислотой высокоокисленных препаратов перманганитов состава около $MnO_{1,95}$, синтезированных взаимодействием растворов сульфата закиси марганца и перманганата калия. В этих же условиях менее окисленные препараты давали γ - MnO_2 .

О причинах образования в первом случае полиперманганита калия (α - MnO_2 по Фейткнехту и Марти), а во втором — γ - MnO_2 см. ниже данные наших исследований (стр. 217).

Мак Мурди и Головато [2] считают, что криptomелан представляет собой отдельную модификацию двуокиси марганца, содержащую калий или натрий и идентичную α -модификации Дюбуа [86]. Согласно данным указанных авторов, образцы криptomеланов различного происхождения ведут себя по-разному. Они дают разные кривые нагревания, и при нагревании одни превращаются сразу в гаусманит, другие же, распадаясь, сначала образуют трехокись марганца и уже при дальнейшем нагревании превращаются в гаусманит. Такое поведение исследованных авторами образцов, как нами показано далее, объясняется тем, что авторы, как и Дюбуа [86], при исследовании имели в своем распоряжении не чистые образцы криptomелана, а его смеси в различных соотношениях с аморфной двуокисью.

Заключение авторов [2] о том, что при наличии примесей, оказывающих большое влияние на характер кривых нагревания, применение последних для характеристики вещества сомнительно, не выдерживает критики. Именно систематическое и последовательное применение термического анализа в совокупности с другими методами исследования дало нам возможность разобраться в тех сложных соотношениях, которые имеют место у кислородных соединений марганца. К рентгеновским данным указанных выше авторов [2] по исследованию различных термически обработанных препаратов необходимо отнестись с осторожностью. Так, например, при нагревании образцов криptomелана выше 700° наряду с отмечаемыми на рентгенограммах линиями трехокиси марганца и гаусманита, получившимися, как следует из наших исследований, в результате диссоциации присутствовавшей в образцах аморфной двуокиси, должно наблюдаться, как показано нами, В. Г. Кузнецовым, В. П. Васильевой и З. С. Головлевой [80], появление линий нового химического соединения, образующегося в результате разложения самого криptomелана.

Аналогичного с Мак Мурди и Головато [2] взгляда на криптомелан как на α -модификацию MnO_2 придерживаются также А. И. Заславский, М. К. Мельникова и Ю. Д. Кондрашев [210, 211] и Ю. Д. Кондрашев и А. И. Заславский [212]. Здесь мы остановимся лишь на препаратах, полученных указанными выше авторами, восстановлением растворов перманганата калия различными восстановителями и окислением солей закиси марганца перманганатом и хлоратом калия в различных условиях. Вопрос о природе препаратов, получаемых в результате выщелачивания β -курнакита серной кислотой различной концентрации рассмотрен нами ниже (см. стр. 272).

Только те из препаратов, которые получались указанными авторами восстановлением растворов перманганата калия различными органическими восстановителями и водородом в нейтральных растворах, могли представлять собой чистый криптомелан или α - MnO_2 , по их терминологии, так как осадки, получаемые из кислых растворов, содержат обычно, как это показано нами далее, наряду с криптомеланом, также и аморфную двуокись марганца.

Это же можно сказать и относительно препаратов α - MnO_2 , синтезированных Ю. Д. Кондрашевым и А. И. Заславским [212] и подробно исследованных ими рентгенографически. В согласии с литературными данными для криптомелана последними авторами найдено, что структура α - MnO_2 является тетрагональной с параметрами: $a = 9,815 \pm 0,001$ Å, $c = 2,845 \pm 0,001$ Å и $c/a = 0,290_5$. Вероятная пространственная группа $C_{4h}^5 - I^4/m$. Вдоль простых четверных осей в этой структуре имеются каналы, которые, как полагают авторы, заполнены молекулами воды или частично ионами калия, натрия, бария, или свинца и занимающими фиксированное положение в ячейке. Расчет интенсивностей линий рентгенограммы для идеального состава ячейки $8MnO_2 \cdot 2H_2O$ и для реального состава исследовавшего образца $(Mn_{7,75}^{4+}, Mn_{0,25}^{2+}) K_{0,54}O_{16} \cdot (H_2O)_{1,13}$ и сравнение с экспериментальными данными, произведенные авторами, показали, что учет влияния молекул воды, находящихся в пустотах ячейки, значительно улучшает совпадение интенсивностей линий рентгенограмм.

В отличие от α - MnO_2 , структуры модификаций двуокиси марганца β - и γ -имеют в своей основе плотнейшую упаковку кислородных ионов [212].

А. Бистрем и А. М. Бистрем [227] на основании рентгеновского исследования пришли к выводу, что препараты α - MnO_2 , криптомелана, голландита и коронадита образуют изоструктурную серию соединений с общей формулой $A_{2-y} B_{8-z} X_{16}$, где A отвечает большим по размерам ионам (главным образом ионам Ba^{2+} , Pb^{2+} , K^+ и Na^+), B — средним и малым ионам (Mn^{4+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} или Mn^{3+}) и X — анионам O^{2-} и OH^- . Для исследованных препаратов значение переменной величины y колебалось в пределах от 0,8 до 1,3, а значение z — от 0,1 до 0,5.

Элементарная ячейка этих соединений является тетрагональной или псевдотетрагональной, близкой к моноклинной с примерным значением параметров для тетрагональной ячейки: $a = 9,8$ Å и $c = 2,86$ Å. Пространственная группа элементарной ячейки отвечает $C_{4h}^5 - I^4/m$, что согласуется с полученными ранее Ю. Д. Кондрашевым и А. И. Заславским данными для α - MnO_2 [212].

Ионы четырехвалентного марганца в решетках указанных соединений, а также пиролюзита и рамделлита находятся в окружении шести ионов кислорода, расположенных по вершинам октаэдра. Сочленение кислородных октаэдров в решетке пиролюзита β - MnO_2 одинаково в направлении

осей a и b : октаэдры через один заняты ионами марганца. Рамсделлит отличается от пиролюзита тем, что в его решетке в направлении оси b заняты и незаняты ионами марганца октаэдры чередуются попарно. У криптомелана (α - MnO_2) направления осей a и b пиролюзита и рамсделлита отвечают [110] и $[\bar{1}\bar{1}0]$. В его решетке некоторые из кислородных атомов замещены ионами K^+ .

А. Бистрем и А. М. Бистрем [227] полагают, что структура γ - MnO_2 еще полностью не расшифрована, но, по видимому, является частично нарушенной с преобладающим расположением ионов по типу рамсделлита.

Б. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Двуокись марганца, являясь, согласно литературным данным, амфотерным соединением, обладает наряду с основными также и слабо выраженными кислотными свойствами. При взаимодействии с основаниями она образует соли — перманганиты. Слабо кислотные свойства марганцоватистой кислоты (производной от ангидрида MnO_2) проявляются в склонности ее к образованию солей, производных от сложных преимущественно марганцоватистых кислот ($nMnO_2 \cdot H_2O$), т. е. полиперманганитов. С кристаллохимической точки зрения (см. ниже, стр. 238) эти соединения отвечают, по видимому, сложным окислам, содержащим наряду с четырехвалентным марганцем ионы двухвалентного марганца и ионы других металлов. При рассмотрении вопроса о различных модификациях двуокиси марганца нами было показано существование лишь двух модификаций двуокиси β - и γ - MnO_2 и указано на образование при определенных условиях криптомелана (α - MnO_2), содержащего в своем составе помимо четырехвалентного марганца калий, марганец низшей валентности и другие металлы. При исследовании препаратов, синтезированных методами, рекомендуемыми в литературе для получения α -модификации двуокиси марганца (криптомелана), было найдено, что эти препараты часто представляют собой не чистый криптомелан, а смесь его с аморфной двуокисью.

1. Синтетические препараты гидратированного криптомелана

Для выяснения физико-химической природы полиперманганитов нами был синтезирован различными методами ряд препаратов полиперманганитов калия, марганца и других металлов. Методы синтеза, химический анализ и фазовый состав, найденный термографически и рентгенографически для соответствующих калиевых соединений — криптомеланов приведены в табл. 28.

Для всех препаратов помимо химического анализа были получены термограммы, а для некоторых из них изучены изотермы диссоциации, диаграммы состав — температура и рентгенограммы начальных и термически обработанных при различных температурах продуктов. Термограммы синтезированных препаратов приведены на фиг. 62.

Препарат 1/9 получен восстановлением 5%-ного раствора перманганата калия перекисью водорода. Состав высушенного при 60° препарата отвечал гидратированному двойному полиперманганиту калия и марганца, имевшему эмпирическую формулу $MnO_2 \cdot 0,087MnO \cdot 0,1K_2O \cdot 0,97H_2O$, что близко к формуле $10MnO_2 \cdot 0,9MnO \cdot K_2O \cdot 9,7H_2O$. Соотношение между марганцем и кислородом отвечало в нем формуле $MnO_{1,92}$. Препарат содержал 7,85% окиси калия. На рентгенограмме он не дал линий. Термограмма 1—1 препарата 1/9 (фиг. 62) резко

Условия синтеза и результаты исследования искусственных криптомеланов и продуктов их обработки

№ п/п	№ препарата	Способ получения и обработки	Атомы вис- мута на 1 атом марган- ца				Химический состав, %			Фазовый состав		Примечание
			MnO ₂	MnO	K ₂ O	H ₂ O	по термоназванию	по рентгеноназванию				
1	1/9	K 5%-ному раствору перманганата калия, нагретому до 85°, добавлялся по каплям разбавленный раствор перекиси водорода до исчезновения окраски. Осадок отмыт и высушен при 100°	1,92	72,48	5,14	7,85	14,53	нет	Липкий нет	Гидратированный криптомелан	Эмпирическая формула MnO ₂ ·0,087MnO·0,1K ₂ O·0,97 H ₂ O, что близко к формуле 10MnO ₂ ·0,9 MnO·K ₂ O·9,7H ₂ O	
2	2/9	Препарат 1/9 прогрет в течение 2 час. при 580°	1,91	84,48	6,74	8,81	нет	нет	Криптомелан	Криптомелан	Эмпирическая формула MnO ₂ ·0,098MnO·0,097K ₂ O, или 10MnO ₂ ·MnO·K ₂ O	
3	3/9	Препарат 1/9 прогрет в течение 2 час. при 1100°	1,67	61,44	24,72	13,83	нет	нет	—	Решетка нового химического соединения	Эмпирическая формула MnO ₂ ·0,49MnO·0,21K ₂ O, или 10MnO ₂ ·5MnO·2K ₂ O	
4	4/68	K 5%-ному раствору перманганата калия, нагретому до 75°, постепенно добавляется раствор щавелевой кислоты. Осадок промыт и высушен при 75°	1,97	77,63	1,26	6,55	14,56	—	Гидратированный криптомелан	—	Под микроскопом тем-нобурые скопления и буро-желтые кристаллические пластинки неправильной формы	
5	5/69	B 5%-ный раствор KMnO ₄ при нагревании до 80—90° пропускать струю водород-да. Раствор оставался окрашенным. Осадок промыт и высушен при 60°	1,98	67,85	1,04	—	—	То же	—	—	При взбалтывании с водой осадок с шелковистым огливом. Под микроскопом аналогичен предыдущему	

Таблица 28 (продолжение)

№ п/п	№ препарата	Способ получения и обработки	Атомная масса и молярная масса	Химический состав, %				Фазовый состав		Примечание
				MnO ₂	MnO	K ₂ O	H ₂ O	по термобалласту	по рентгеноанализу	
6	6/67	Остаток от прокаливания кристаллического порошка перманганата калия при 760° обработан холодной водой; затем отфильтрован, промыт и высушен при 100°	1,95	73,94	3,31	7,34	15,41	Гидратированный криптометан	—	
7	7/67a	Буро-коричневый осадок, вылавший при стоянии фильтра от предыдущего препарата 6/67. Отмыт и высушен при 100°	1,94	74,86	3,64	11,74	9,76	То же	—	Под микроскопом желтобурые мелкие кристаллический осадок, встречаются более крупные таблочки неправильной формы
8	8/216	Искусственный препарат	1,94	71,77	3,75	—	—	Гидратированный криптометан + MnO ₂	Линии нет	
9	9/9n	Препарат 1/9 после 40 час. выщелачивания с водой. Осадок высушен при 60°	1,93	70,09	4,31	—	—	То же	—	Исследование под микроскопом указывает на наличие желтобурых неправильной формы кристаллических скоплений
10	10/9n	Препарат 9/9 в после дальнейшего 24-часового кипячения с водой	1,93	70,68	4,32	4,84	20,16	»	Линии размыты	
11	11/216 »	Искусственный препарат 8/216 после 40 час. выщелачивания с водой	1,95	73,07	3,13	—	—	»	—	

№ п/п	№ препарата	Способ получения и обработки	Атомный вес по данным Маргана	Химический состав, %				Фазовый состав		Примечание
				MnO ₂	MnO	K ₂ O	H ₂ O	по термоанализу	по рентгеноанализу	
12	12/9к	Препарат 1/9 после 20-минутного нагревания до кипения с 2 н. азотной кислотой	1,94	80,89	3,58	—	—	Гидратированный криптомелан + γ -MnO ₂		
13	13/9к	Препарат 1/9 после 10-часового кипячения с 2 н. азотной кислотой	1,96	87,63	2,24	1,28	8,85	То же	Линии размыты	
14	14/216к	Искусственный препарат 8/216 после 10-часового кипячения с 2 н. азотной кислотой; высушен при 100°	1,96	80,86	2,81	—	—	»		
15	15/9к	Препарат 1/9 после 4-часового нагревания с 0,5 н. соляной кислотой	1,98	80,92	1,48	—	—	γ -MnO ₂ + гидратированный криптомелан		
16	16/9к	Препарат 1/9 после 3-часового нагревания с 0,5 н. соляной кислотой	1,99	91,55	0,78	—	—	γ -MnO ₂		

отличается от термограмм для β - и γ -модификации двуокиси марганца, рассмотренных выше, и типична для гидратированного криптомелана (двойного полиперманганита калия и марганца). На ней за растянутым эндотермическим эффектом удаления воды при $100\text{--}240^\circ$ следует экзотермический эффект при $461\text{--}515^\circ$, отвечающий кристаллизации криптомелана, как показали рентгенограммы, снятые до и после рассматриваемого эффекта.

В табл. 29 (графа 1) приведены данные рентгеноанализа рассматриваемого препарата, прогретого при 580° . Его решетка, как показывает сопоставление этих данных с соответствующими результатами для природного криптомелана (табл. 29, графа 4), отвечает решетке криптомелана.

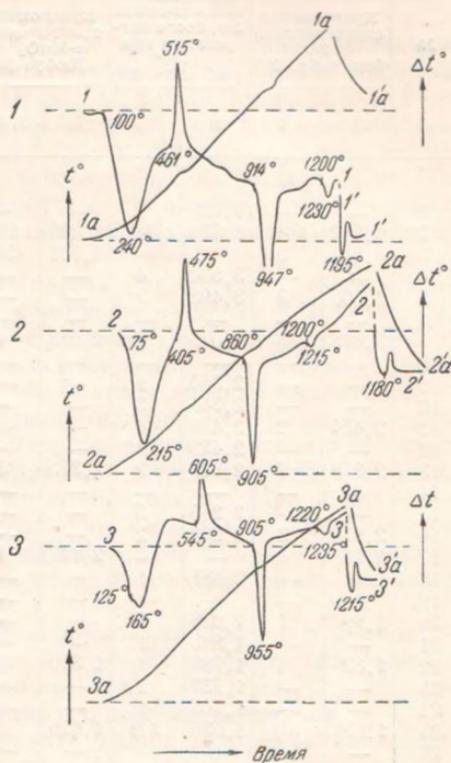
Химический состав прогретого при 580° препарата отвечал эмпирической формуле $10\text{MnO}_2 \cdot \text{MnO} \cdot \text{K}_2\text{O}$ (препарат 2/9, табл. 28).

Таким образом, двойной гидратированный полиперманганит калия и марганца оказался синтетическим криптомеланом, являющимся типичным представителем полиперманганитов.

За экзотермическим эффектом кристаллизации на термограмме I—I (фиг. 62) следует эндотермический эффект при $914\text{--}947^\circ$, отвечающий разложению криптомелана, как показали химический и рентгеновский анализы этого препарата, прогретого при 1100° (см. табл. 28, препарат 3/9). Продуктом распада криптомелана явилось новое соединение с типичной для него, не известной до сих пор кристаллической решеткой. Соответствующие рентгеновские данные приведены в табл. 29 (графа 2). Валовой состав вещества после разложения отвечал эмпирической формуле $\text{MnO}_2 \cdot 0,49\text{MnO} \cdot 0,21\text{K}_2\text{O}$, что близко к формуле $10\text{MnO}_2 \cdot 5\text{MnO} \cdot 2\text{K}_2\text{O}$ (табл. 28, препарат 3/9).

Последний эффект, отвечающий разложению криптомелана, типичен не только для криптомелана. Он наблюдается также у полиперманганитов других металлов. Поэтому мы назвали его перманганитовым. Обычно он расположен при более низкой температуре, чем соответствующий эндотермический эффект диссоциации β -курнакита.

Далее на термограмме I—I (фиг. 62) при $1200\text{--}1230^\circ$ имеется слабо выраженный эндотермический эффект, указывающий, повидимому, на полиморфное превращение вещества, образовавшегося в результате разложения. Как показывает кривая охлаждения I'—I' (фиг. 62), последний эффект обратим.



Фиг. 62. Термограммы синтетических криптомеланов, полученных восстановлением раствора перманганата калия различными восстановителями.

- 1 — препарат 1/9 — перекисью водорода;
- 2 — препарат 4/68 — щавелевой кислотой;
- 3 — препарат 5/69 — водородом

Рентгенограммы синтетических и природных перманганитов

№ п/п	1		2		3		4		5		6	
	Криptomеллан синтетический 2/9 (см. табл. 28)		Криptomеллан синтетический 3/9, после нагревания при 1100° (см. табл. 28)		Криptomеллан синтетический α-MnO ₂ по Дюбуэ [86]		Криptomеллан природный, Моури Майн, Аризона [19]		Псилломеллан 6.200 (см. табл. 54)		Бариевый псилломеллан (доманешит) Шнееберг, Саксония [19]	
	D	I	D	I	D	I	D	I	D	I	D	I
1	—	—	7,325	7	—	—	—	—	—	—	—	—
2	6,882	4	6,956	8	6,623	5D	6,863	9	—	—	—	—
3	4,864	5	—	—	4,762	5D	4,892	8	—	—	4,205	1
4	—	—	3,564	4	—	—	—	—	—	—	3,825	1
5	3,500	3	3,498	7	—	—	3,445	3	3,234	1	3,488	8
6	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	3,318	2
7	3,075	8	3,076	2	2,983	4	3,105	10	3,106	7	3,217	1
8	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	2,972	1
9	—	—	2,850	1	—	—	—	—	—	—	2,842	4
10	—	—	2,745	3	—	—	—	—	—	—	2,663	1
11	2,434	2	2,479	4	—	—	2,445	3	2,415	1	—	—
12	—	—	2,423	2	—	—	—	—	—	—	2,402	8
13	2,378	7	2,348	2	2,375	3	2,387	7	2,367	6	2,364	1
14	—	—	—	—	—	—	2,305	1	—	—	—	—
15	—	—	2,263	3	—	—	—	—	—	—	2,251	3
16	2,176	3	2,205	2	—	—	2,183	4	2,170	1	2,191	10
17	2,138	6	—	—	2,120	1	2,145	5	2,126	5	2,138	2
18	—	—	2,081	1	—	—	2,097	1	—	—	—	—
19	—	—	—	—	—	—	1,961	1	—	—	—	—
20	1,907	1	2,028	5	—	—	1,917	2	1,910	1	—	—
21	—	—	1,868	1	—	—	—	—	—	—	—	—
22	1,826	6	1,789	1	1,810	2	1,820	5	1,902	6	1,816	5
23	—	—	1,739	1	—	—	—	—	—	—	1,734	2
24	—	—	1,705	1	—	—	—	—	—	—	1,712	2
25	1,631	5D	1,635	1D	1,616	3	1,633	4	1,621	1	1,636	2
26	—	—	—	—	—	—	1,618	4	—	—	—	—
27	—	—	1,568	1	—	—	1,544	1	—	—	1,562	4
28	1,535	6	1,538	1	1,519	3	1,528	6	1,528	6	1,524	1
29	—	—	1,473	1	—	—	—	—	—	—	—	—
30	1,427	5	1,438	5	1,422	2	1,423	2	1,417	3	1,424	4
31	1,401	2	—	—	—	—	—	—	—	—	1,403	6
32	1,369	1	—	—	—	—	1,385	0,5	—	—	—	—
33	1,351	5	—	—	1,344	3	1,347	5	1,344	3	—	—
34	1,297	3	—	—	1,290	2	1,289	1	1,296	1	—	—
35	1,234	1	1,234	2	—	—	1,230	0,5	—	—	—	—
36	—	—	1,229	3	—	—	—	—	—	—	—	—
37	—	—	—	—	—	—	1,209	0,5	—	—	—	—
38	—	—	1,172	1	—	—	1,190	0,5	—	—	—	—
39	—	—	—	—	—	—	1,135	0,5	—	—	—	—
40	—	—	1,099	1	—	—	—	—	—	—	—	—
41	1,077	3D	1,061	1	—	—	1,073	1	1,071	1	—	—
42	—	—	—	—	—	—	1,052	1	—	—	—	—
43	—	—	1,028	1	—	—	—	—	—	—	—	—
44	—	—	1,006	1	—	—	—	—	—	—	—	—

Таким образом, синтезированный нами препарат криптомелана характеризуется типичной для него термограммой, на которой за первым эндотермическим эффектом удаления воды в начале кривой наблюдаются следующие эффекты: экзотермический эффект кристаллизации криптомелана, перманганитовый эндотермический эффект разложения криптомелана с образованием нового соединения и последний, слабо выраженный, обратимый эффект, отвечающий, предположительно, полиморфному превращению вещества, получившегося в результате разложения.

Для следующих препаратов, 4/68 и 5/69, полученным восстановлением при нагревании 5%-ного раствора перманганата калия щавелевой кислотой и элементарным водородом, соответственно. Они дали термограммы 2—2 и 3—3 (фиг. 62), вполне аналогичные предыдущей, хотя в положении температур эффектов и наблюдаются некоторые колебания. Оба они также представляли собой синтетический криптомелан. Под микроскопом эти препараты представляли собой темнобурые скопления, среди которых изредка встречались буро-желтые кристаллические пластинки неправильной формы.

Термограммы показывают, что препараты, получаемые восстановлением растворов перманганата калия перекисью водорода (1/9, табл. 28), щавелевой кислотой (4/68, табл. 28) и молекулярным водородом (5/69, табл. 28), представляют собой не двуокись марганца, как обычно считают (181, 180), а полиперманганиты, и именно синтетический гидратированный криптомелан. Греггер [181], изучавший влияние отдельных факторов на состав препаратов, получаемых восстановлением перманганата калия щавелевой кислотой, принимал их за двуокись марганца. По его данным, кислая реакция среды приводит обычно к образованию двуокиси с большим содержанием активного кислорода, чем нейтральная. Как следует из наших данных, автор при своих исследованиях получал не двуокись марганца, а криптомелан или же смеси последнего с двуокисью (см. ниже о действии кислот на криптомелан).

Аналогично предыдущему и при восстановлении растворов перманганата калия водородом происходит, как следует из рассмотрения физико-химической природы полученного нами препарата 5/69 (табл. 28), образование не двуокиси марганца, а гидратированного криптомелана.

Реакция восстановления перманганата калия водородом изучалась многими авторами [228, 179]. В частности, было найдено, что она является реакцией первого порядка. Кинетику этой реакции изучали Делволлер [180] и Фуина [228], которые считают, что в кислой среде при восстановлении образуется тонкодисперсный осадок чистой двуокиси марганца. На самом деле, как мы видели выше, при восстановлении в нейтральных растворах образуется не двуокись марганца, а криптомелан, а при восстановлении в кислых растворах, как увидим ниже, получается не чистая двуокись, а смесь ее с криптомеланом.

Свежеосажденные препараты криптомелана или аморфы или дают на рентгенограммах сильно размытые, сливающиеся с фоном линии, указывающие на тонкодисперсную структуру этих соединений.

Начальный препарат 1/9 не дал линий на рентгенограмме, а после прогревания его в течение 2 час. при 580° (препарат 2/9, табл. 28) дал четкую рентгенограмму, отвечающую природному минералу криптомелану с тетрагональной пространственно центрированной решеткой и параметрами $a = 9,83 \text{ \AA}$, $c = 2,898 \text{ \AA}$ и $c/a = 0,295$ (см. табл. 29, графа 1). На фиг. 44 (стр. 162) представлена диаграмма 3 межплоскостных расстояний у рентгенограммы порошка для последнего препарата [80].

Для природного криптомелана Грюнер [224] дает следующие значения параметров для той же тетрагональной пространственно центрированной

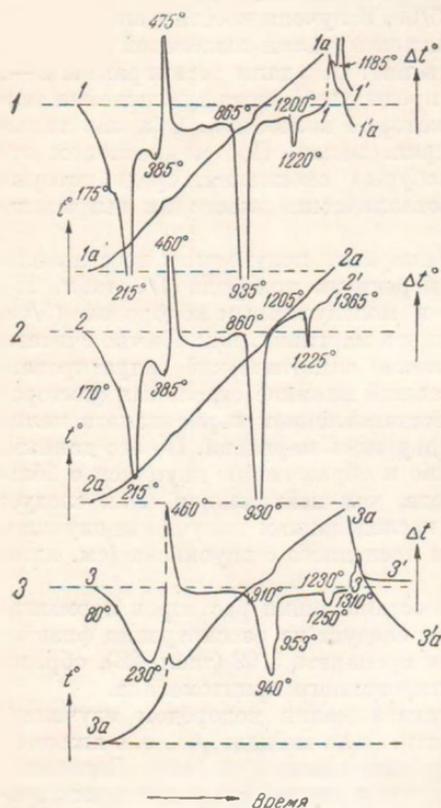
решетки: $a = 9,82 \text{ \AA}$, $c = 2,86 \text{ \AA}$ и $c/a = 0,291$, которые, как видно из сопоставления, близки к значениям, полученным нами для синтетического препарата.

Состав полученного препарата 2/9 почти точно, в пределах ошибки опыта, отвечал формуле $10\text{MnO}_2 \cdot \text{MnO} \cdot \text{K}_2\text{O}$ (см. табл. 28).

Таким образом, рассмотренные выше синтетические препараты по своей физико-химической природе отвечают гидратированному криптомелану, двойному полиперманганиту калия и марганца. Эти препараты являются представителями большой группы соединений, называемых нами полиперманганитами.

На фиг. 63 представлены термограммы еще трех синтезированных нами препаратов 6/67, 7/67а и 8/216 (табл. 28), по своей физико-химической природе аналогичных описанным выше. На термограммах всех этих препаратов имеются следующие эффекты: эндотермический эффект в начале кривой, отвечающий удалению воды из гидратированного криптомелана, затем следуют экзотермический эффект, отвечающий его кристаллизации, и эндотермический перманганитовый эффект, отвечающий разложению криптомелана.

Термограмма 1—1 (фиг. 63) отвечает препарату 6/67, полученному нагреванием перманганата калия до 760° с последующей обработкой его водой. Цвет фильтрата от вышеуказанного препарата был вначале темно-зеленым вследствие наличия в растворе манганата калия, а затем перешел в красный вследствие разложения последнего с образованием перманганата. При стоянии этого раствора выделился бурый осадок (препарат 7/67а), термограмма которого 2—2 (фиг. 63) вполне аналогична предыдущему препарату 6/67. Препарат 6/67 при рассмотривании под микроскопом вполне аналогичен препаратам 4/68 и 5/69.



Фиг. 63. Термограммы синтетических криптомеланов

1 — препарат 6/67, получен обработкой водой порошка прокаленного перманганата калия; 2 — препарат 7/67а, осадок из фильтрата от препарата 6/67; 3 — препарат 8/216, искусственный препарат

Такую же термограмму, представленную кривой 3—3 (фиг. 63), дал искусственный препарат 8/216, полученный нами под названием активной двуокиси. Препарат содержал 2,35% K_2O . Небольшая дополнительная эндотермическая волна, вернее перегиб при 953° после перманганитового эффекта при $910-940^\circ$, указывает на наличие незначительного количества β -курнакита, образовавшегося в результате диссоциации примеси двуокиси марганца, имевшейся в исходном препарате и окрасившей его в черный цвет.

Обычно же препараты полиперманганитов окрашены в различные оттенки бурого цвета.

Из рассмотрения последней термограммы следует, что препарат 8/216, полученный нами как активная двуокись марганца, представлял собой не двуокись, а криптомелан с небольшим только количеством примеси двуокиси.

Для выяснения физико-химической природы фаз, образующихся при нагревании изучаемых веществ, для препаратов 1/9 и 8/216, были получены изотермы диссоциации и на основании химического и рентгеновского анализов конечных продуктов, полученных при различных температурах, построены отвечающие им диаграммы состав — температура. Соответствующие цифровые данные по химическому и рентгеновскому анализам термически обработанных препаратов даны в табл. 30.

Таблица 30

Результаты исследования препаратов, полученных при термической обработке искусственных криптомеланов при различных температурах

№ препарата	Температура, °С	Препарат криптомелана 1/9 (см. табл. 28)		Препарат криптомелана 8/216 (см. табл. 28)	
		Атомы кислорода на 1 атом марганца	Фазы по рентгеноанализу	Атомы кислорода на 1 атом марганца	Фазы по рентгеноанализу
1	20	1,92	Линии размыты	1,94	Нет линий
2	350	1,915	—	1,93	—
3	500	1,91	—	—	—
4	525	—	—	1,88	Решетка криптомелана
5	580	1,91	Решетка криптомелана	—	—
6	625	—	—	1,87	Решетка криптомелана
7	750	1,86	—	1,86	—
8	825	1,75	Решетка криптомелана + + нового химического соединения	1,73	—
9	875	—	—	1,70	—
10	970	1,68	—	—	—
11	1050	—	—	1,66	—
12	1100	1,67	Решетка нового химического соединения	—	—

На фиг. 64 приведены изотермы для препарата 8/216, содержащего наряду с криптомеланом незначительную примесь двуокиси, как это было установлено нами в результате рассмотрения его термограммы (кривая 3—3, фиг. 63).

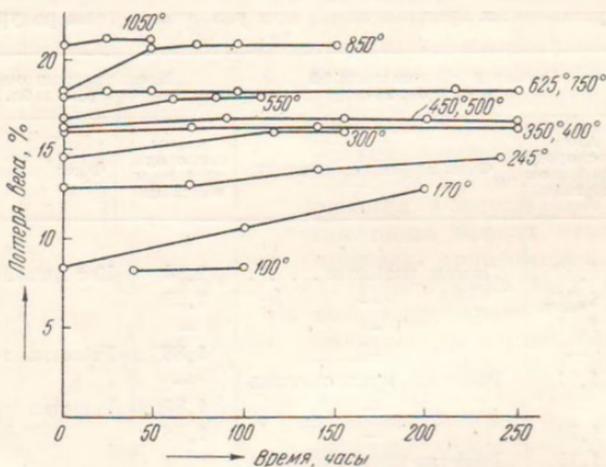
Изотермы диссоциации этого образца указывают, что до 100° удаляется вся непрочно связанная вода (9,42%). Увеличение продолжительности выдерживания от 50 до 100 час. увеличило потерю веса всего на 0,1%. Повышение температуры до 170, 245 и 300° привело к дальнейшей потере воды вплоть до 16%. Этому процессу отвечает эндотермический эффект при 80—230° на термограмме 3—3 фиг. 63.

Дальнейшее расположение изотерм на фиг. 64 показывает, что в интервале 500—550° имеется небольшой скачок в потере веса, отвечающий,

повидимому, выделению кислорода при разложении примеси двуокиси марганца, имевшейся в образце.

Эффект этого разложения не отразился на термограмме образца, так как он перекрыт эффектом кристаллизации криптомелана; однако наличие β -курнакитового эндотермического перегиба при 953° на термограмме 3—3 фиг. 63 указывает на присутствие двуокиси в исходном образце. Дальнейшее нагревание при 625 и 750° не вызывает изменения в весе препарата, так как криптомелан устойчив при этих температурах. При 850° , как показывает соответствующая изотерма, идет интенсивное разложение криптомелана, и он переходит при этом в новое соединение. Дальнейшее нагревание при 1050° вызывает лишь очень незначительное изменение в его весе, и таким образом получившееся соединение устойчиво при этой температуре.

Скачок в потере веса при 850° отвечает диссоциации криптомелана. Скачок этот соответствует эндотермическому эффекту при 910 — 940° , наблюдаемому на термограмме 3—3, фиг. 63.



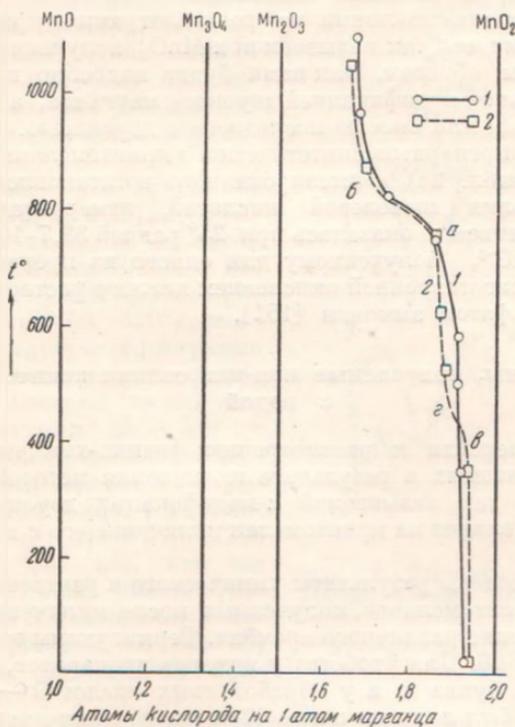
Фиг. 64. Изотермы препарата 8/216 синтетического криптомелана

Аналогичное расположение изотерм, здесь не приводимых, наблюдается и для препарата 1/9. Отличие заключается лишь в том, что здесь не имеется скачка в потере веса при 500 — 550° , отвечающего разложению двуокиси.

На фиг. 65 приведены диаграммы состав — температура 1 и 2 для образцов криптомелана 1/9 и 8/216, построенные на основании равновесных данных, приведенных в табл. 30.

Рассмотрение кривой 1 свидетельствует о том, что нагревание препарата 1/9 при всех температурах вплоть до 580° отвечает незначительному изменению состава от $MnO_{1,92}$ до $MnO_{1,91}$. Рассматриваемая кривая до 580° прямолинейна и почти параллельна оси ординат. Для препарата 8/216, содержавшего небольшую примесь двуокиси, в интервале 500 — 525° на кривой 2 наблюдается перегиб ν — z , отвечающий разложению примеси двуокиси марганца. При дальнейшем нагревании при 750° для препарата 1/9 наблюдается уже заметная потеря кислорода, а в интервале 750 — 875° на обеих кривых имеется разрыв a — b , отвечающий разложению криптомелана с образованием нового соединения. Это подтверждается рентгеновским анализом соответствующих препаратов (табл. 30).

После нагревания препарата 1/9 при 580° состав его отвечал, как уже указывалось выше, формуле $10\text{MnO}_2 \cdot \text{MnO} \cdot \text{K}_2\text{O}$, т. е. он представляет собой двойной полиперманганит калия и марганца; рентгенограмма его дала хорошо выраженные линии (см. на фиг. 44, стр. 162, график 3 рентгенограммы порошка преп. 5, табл. 30), отвечающие тетрагональной пространственно центрированной решетке криптомелана. В равновесных условиях это соединение (фиг. 65) начинает разлагаться при температуре выше 750° . Этому процессу разложения отвечает на его термограмме эндотермический эффект при $914\text{--}947^\circ$ (кривая 1—1, фиг. 62). Рентгенограмма препарата 8 (табл. 30) состава $\text{MnO}_{1,75}$, полученного в результате нагревания образца 1/9 при 825° , отвечает смеси еще неразложившегося криптомелана и соединения с новой решеткой, получившегося в результате его разложения. Более высокий нагрев до 950° и выше ведет к полному разложению



Фиг. 65. Диаграммы состав—температура криптомелана.

1 — препарат 1/9; 2 — препарат 8/216

криptomелана. Состав соединения, полученного нагреванием криптомелана при 1100° (препарат 12, табл. 30), отвечал формуле $10\text{MnO}_2 \cdot 5\text{MnO} \cdot 2\text{K}_2\text{O}$. На его рентгенограмме имеются одни лишь линии нового соединения (см. на фиг. 44, стр. 162, график 4 рентгенограммы порошка для этого соединения). Таким образом, на диаграмме состав — температура разрыв а—б при $750\text{--}900^\circ$ отвечает диссоциации криптомелана с образованием нового соединения.

Изучение диаграмм состав — температура для препаратов 1/9 и 8/216 полностью подтверждает данные, полученные в результате изучения термограмм этих препаратов.

Чистые препараты криptomеланов могут быть получены восстановлением растворов перманганата калия перекисью водорода, щавелевой кислотой, водородом, а также обработкой водой остатка, полученного после прокаливании перманганата калия. Во всех этих случаях образование осадков гидратированного криptomелана имеет место в щелочной среде, что приводит к тому, что получающаяся в процессе восстановления гидратированная двуокись марганца, проявляя свои кислые свойства, дает полиперманганиты с переменным, как показывает химический анализ, содержанием окиси калия, содержанием калия.

Содержание окиси калия в различных исследованных нами синтетических препаратах криptomеланов колебалось в широких пределах от 4,84 (препарат 10/9в) до 11,74% (препарат 7/67а, табл. 28) без изменения физико-химической природы препаратов: термограммы и диаграммы состав — температура их были идентичны.

Наиболее интенсивные линии на рентгенограмме криptomелана совпадают с таковыми для так называемой α - MnO_2 , полученной Дюбуа [86]. Последняя, таким образом, как нами будет подробно показано ниже, является не отдельной модификацией двуокиси марганца, а гидратированным криptomеланом или смесью последнего с двуокисью.

Для одного из препаратов синтетического криptomелана, а именно для препарата 4/68 (табл. 28), синтезированного восстановлением раствора перманганата калия щавелевой кислотой, измеренная нами магнитная восприимчивость оказалась при 25° равной $39,7 \cdot 10^{-6}$. Она близка к значению $38 \cdot 10^{-6}$, полученному для одного из препаратов синтетической γ - MnO_2 , приготовленной окислением кислого раствора соли закиси марганца персульфатом аммония [151].

2. Препараты, получаемые при нагревании криptomеланов с водой

Прежде чем перейти к рассмотрению физико-химической природы препаратов, получаемых в результате применения методов, рекомендуемых для синтеза так называемой α -модификации двуокиси марганца, рассмотрим, как влияет на криptomелан кипячение его с водой и азотной кислотой.

В табл. 28 приведены результаты химического и рентгеновского анализов различных криptomеланов, полученных после кипячения их с водой и кислотами в течение различного времени. Термограммы этих препаратов приведены на фиг. 66. Для удобства у номеров препаратов, обработанных водой, поставлена буква в, а у обработанных кислотой — буква к.

Препарат 9/9в был получен после 40-часового кипячения с водой препарата 1/9, синтезированного восстановлением раствора перманганата калия перекисью водорода. При рассмотрении препарата 9/9в под микроскопом наблюдалось появление явно кристаллических желтовато-бурых скоплений, между тем как до кипячения препарат представлял собой гелеобразную желто-бурую массу. На термограмме этого препарата I—I (фиг. 66) за эндотермическим эффектом удаления воды следует экзотермический эффект кристаллизации при 465 — 530° .

Сопоставление площади эффекта кристаллизации препарата 1/9 на термограмме I—I фиг. 62 с площадью того же эффекта на термограмме I—I фиг. 66 для того же препарата после 40-часового кипячения его с водой (препарат 9/9в, табл. 28), записанной в совершенно одинаковых условиях, показывает заметное уменьшение этого эффекта после кипячения, что вызвано «старением» вещества и частичной его кристаллизацией в процессе кипячения.

Дальнейшее 24-часовое кипячение дало препарат 10/9в (табл. 28), что привело опять к уменьшению экзотермического эффекта, как это видно из термограммы 2—2 (фиг. 66). Никаких новых эффектов, которые указывали бы на появление в препаратах, подвергнутых кипячению, новых фаз, на термограммах не наблюдается.

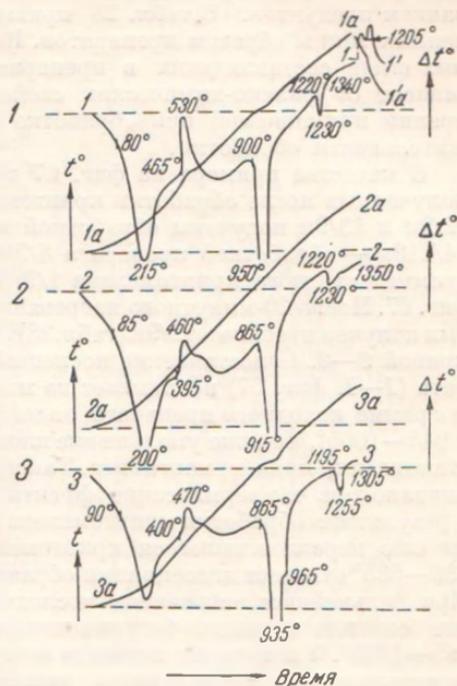
Как показывает сопоставление химических анализов (табл. 28), в процессе кипячения произошло частичное удаление калия из вещества. Содержание K_2O в препарате 10/9в, полученном после 64-часового кипячения, отвечало 4,84% против 7,85% содержания его в исходном препарате 1/9.

На рентгенограмме такого, подвергнутого искусственному процессу старения, препарата наблюдается появление четких линий криштомелана, по своему положению отвечающих так называемой α -модификации двуокиси марганца.

Термограмма 3—3 (фиг. 66) отвечает препарату 11/216в (табл. 28), полученному после 40 часов кипячения препарата 8/216 с водой. Экзотермический эффект кристаллизации (при 400—470°) здесь, как и на предыдущей термограмме препарата 10/9в, менее резко выражен. За ним следуют эндотермический эффект при 865—935° и перелом при 965°, отвечающие диссоциации криштомелана и β -курнакита, соответственно. На термограмме исходного препарата 8/216 (кривая 3—3, фиг. 63), как мы видели выше, также имеется перелом при 953°, аналогичный таковому на кривой 3—3 (фиг. 66) и отвечающий диссоциации смеси β - Mn_2O_3 .

После продолжительного кипячения с водой на термограммах перманганитов замечается, таким образом, уменьшение экзотермического эффекта кристаллизации. Под микроскопом вместо неправильных желто-бурых скоплений заметно образование ясных кристалликов неправильной формы, просвечивающих желто-бурым цветом. При взбалтывании полученного после кипячения раствора с осадком наблюдаются блестящие кристаллических образований, дающих шелковистый отлив.

Как химический, так и термический анализы криштомеланов, подвергнутых продолжительному кипячению с водой (до 64 час.), показывают, таким образом, что эти соединения устойчивы в данных условиях и постепенно «стареют», начиная давать на рентгенограммах линии криштомелана, которые совпадают с линиями так называемой α -модификации двуокиси марганца.



Фиг. 66. Термограммы препаратов, полученных в итоге кипячения криштомеланов с водой.

1 — препарат 9/9в; 2 — препарат 10/9в;
3 — препарат 11/216в

3. Препараты, получаемые при обработке криптомеланов кислотами

При обработке перманганитов азотной кислотой они частично разрушаются с образованием двуокиси марганца ($\gamma\text{-MnO}_2$). В результате такой обработки обычно получаются, как показывает термический анализ, смеси двуокиси с неразложившимся перманганитом. Это подтверждается изучением диаграмм состав — температура и рентгеновским исследованием продуктов. В табл. 28 приведены данные для некоторых полученных таким образом препаратов. Количественные соотношения указанных выше составляющих в препаратах, получаемых после обработки, зависят от физико-химических свойств исходного препарата, от концентрации применяемой при обработке кислоты, от температуры и продолжительности обработки.

В качестве примера на фиг. 67 приведены термограммы препаратов, полученных после обработки криптомелана азотной кислотой. Препараты 12/9к и 13/9к получены обработкой кислотой препарата 1/9, а препарат 14/216к — обработкой препарата 8/216. Для удобства сравнения термограмма исходного криптомелана 1/9 (кривая 1—1) приведена еще раз на фиг. 67. После 20-минутного нагревания до кипения с 2 н. азотной кислотой был получен препарат 12/9к (табл. 28), термограмма которого представлена кривой 2—2. Сооставление последней с термограммой исходного препарата (1—1, фиг. 67) показывает на появление двух, не имевшихся на термограмме исходного препарата, эндотермических эффектов при $430\text{--}525^\circ$ и $945\text{--}1005^\circ$, а также уменьшение площади экзотермического эффекта кристаллизации полиперманганита. Такое изменение в характере термограммы вызвано тем, что термические эффекты двуокиси марганца, образовавшейся в результате обработки криптомелана кислотой, накладываются на эффекты еще неразложившегося криптомелана. Эндотермический эффект при $430\text{--}525^\circ$ отвечает диссоциации образовавшейся двуокиси до β -курнакита. При дальнейшем нагревании последний диссоциирует, вызывая появление соответствующего β -курнакитового эндотермического эффекта при $945\text{--}1005^\circ$. Уменьшение площади экзотермического эффекта, отвечающего кристаллизации перманганита, вызвано не только процессом старения препарата, но и тем, что количество исходного криптомелана уменьшилось за счет его перехода в двуокись.

На дифференциальной термограмме следующего препарата 13/9к, полученного в итоге 10-часового кипячения с 2 н. азотной кислотой, экзотермический эффект кристаллизации полностью отсутствует, перекрываясь соответствующим эндотермическим эффектом диссоциации двуокиси. Наложением обоих эффектов вызвано появление перелома при 634° в области пиролюзитового эффекта. Однако на обеих последних кривых сохранились перманганитовые эндотермические эффекты при $880\text{--}935^\circ$ и $865\text{--}934^\circ$, отвечающие диссоциации криптомелана, оставшегося неразложившимся при обработке образцов кислотой.

Термограмме 3—3 вполне аналогична термограмма 4—4 (фиг. 67) препарата 14/216к, полученного после 10-часового кипячения с 2 н. азотной кислотой образца 8/216. На последней кривой, кроме того, имеется вначале ясно выраженный экзотермический эффект при 370° , отвечающий переходу $\gamma\text{-MnO}_2$ в $\beta\text{-MnO}_2$ и свидетельствующий о наличии в исходном образце $\gamma\text{-MnO}_2$.

Таким образом, для термограмм смесей двуокиси марганца с полиперманганитом, получающихся в результате обработки последнего азотной кислотой, типично наличие двух, расположенных в области температур $880\text{--}1100^\circ$, перманганитового и β -курнакитового эндотермических эффек-

тов вместо одного эффекта, наблюдаемого у чистых образцов отдельных компонентов.

Рентгенограмма препарата 13/9к, прогретого при 700° , дала линии, отвечающие смеси β -курнакита, получившегося в результате диссоциации двуокиси марганца, образовавшейся при обработке образца кислотой, и криптомелана, оставшегося неразложившимся при этой обработке. Рентгеновские данные подтверждают, таким образом, высказанные нами положения о поведении криптомелана при обработке его азотной кислотой.

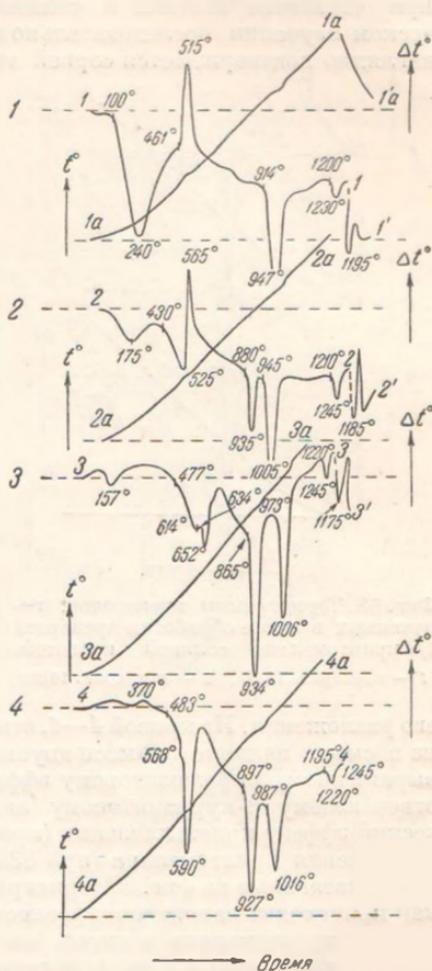
Более продолжительная обработка образцов криптомелана азотной кислотой приводит к полному его разложению с образованием чистой двуокиси марганца.

Аналогичное явление постепенного разложения криптомелана наблюдается и при применении вместо азотной разбавленной соляной кислоты.

В качестве примера на фиг. 68 представлены термограммы двух препаратов 15/9к и 16/9к, полученных после 1-часового и 3-часового кипячения препарата 1/9 с 0,5 н. раствором соляной кислоты. Рассмотрение термограммы 1—1', отвечающей препарату 15/9к, показывает, что он представляет собой смесь γ -модификации двуокиси марганца, получившейся в результате частичного разложения криптомелана, и еще неразложившегося криптомелана. На ней наблюдается экзотермический эффект при 325 — 365° , отвечающий превращению γ -модификации двуокиси марганца в β -модификацию. Последняя диссоциирует, давая пиролюзитовый эффект при 480 — 565° , с переломом при 530° , соответствующим наложению на пиролюзитовый эффект эффекта кристаллизации криптомелана.

Далее следуют эффекты: церманганитовый (при 860 — 900°), β -курнакитовый (при 935 — 995°) и гаусманитовый (при 1170 — 1195°). Более продолжительное кипячение с соляной кислотой привело к полному разложению криптомелана и дало препарат 16/9к, на термограмме 2—2 (фиг. 68) которого исчезли все эффекты, типичные для исходного криптомелана.

Судя по термограмме, препарат 16/9к, полученный после разложения криптомелана соляной кислотой, являлся γ -модификацией двуокиси, так как на его термограмме наблюдался экзотермический эффект при

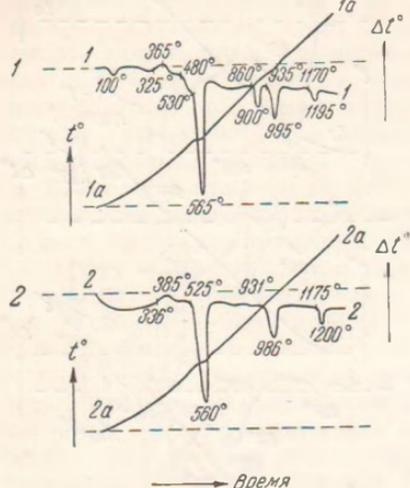


Фиг. 67. Термограммы препаратов, полученных в итоге обработки криптомеланов азотной кислотой.

1 — препарат 1/9, начальный препарат; 2 — препарат 12/9к, получен обработкой препарата 1/9; 3 — препарат 13/9к, то же; 4 — препарат 14/216к, получен обработкой препарата 8/216

336—385°, отвечающий превращению $\gamma\text{-MnO}_2$ в $\beta\text{-MnO}_2$. Далее на термограмме имеются типичные для $\beta\text{-MnO}_2$ пиролюзитовый, β -курнакитовый и гаусманитовый эндотермические эффекты.

Приведенное выше объяснение процесса разложения криптомелана при обработке азотной и соляной кислотами, основанное на термическом изучении последовательно получаемых при обработке продуктов, наглядно подтверждается серией термограмм фиг. 69, отвечающих ис-



Фиг. 68. Термограммы препаратов, полученных в итоге обработки препарата 1/9 криптомелана соляной кислотой.

1 — препарат 15/9к; 2 — препарат 16/9к

его разложения. На кривой 4—4, отвечающей содержанию 75% криптомелана в смеси, наличие примеси двуокиси марганца устанавливается по слабо выраженному пиролюзитовому эффекту при 575° и по перелому при 950°, отвечающему β -курнакитовому эндотермическому эффекту. Экзотермический эффект кристаллизации (при 380—490°) и перманганитовый эффект разложения криптомелана (при 835—890°) выражены резко.

Приведенные на фиг. 69 термограммы наглядно свидетельствуют о том, как происходит наложение эффектов, присутствующих все возрастающему содержанию криптомелана в смеси, на такие для двуокиси марганца. Это подтверждает наш взгляд о возможности рассмотрения препаратов, получаемых в результате обработки полиперманганитов кислотами, а также при синтезах в определенных условиях, как смеси, а также о возможности установления их физико-химической природы посредством изучения термограмм.

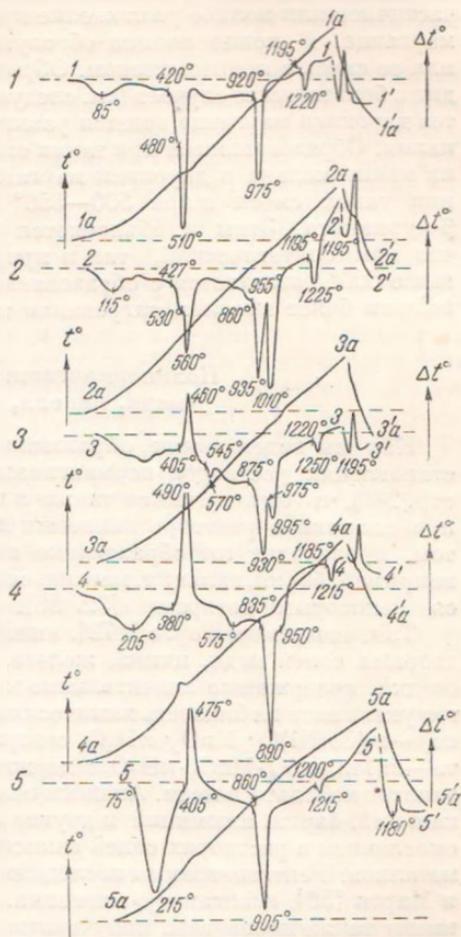
Изложенное проливает свет и дает возможность объяснить расхождение в литературе по вопросу о природе и свойствах криптомелана и различных модификаций MnO_2 и об отношении последних к криптомелану.

Химическое и рентгенографическое изучение препаратов, получаемых после кипячения полиперманганитов с водой и азотной кислотой, было произведено Фейткнехтом и Марти [56]. Авторы нашли, что препараты полиперманганитов, полученные при различных условиях взаимодействия сернокислой соли закиси марганца с перманганатом калия, ведут себя при нагревании как с водой, так и с азотной кислотой различно в зависимости от степени их окисления.

Препараты со степенью окисления от $MnO_{1,89}$ до $MnO_{1,90}$ давали при этом γ -модификацию двуокиси марганца, препараты же с более высокой степенью окисления ($MnO_{1,95}$) — α -модификацию двуокиси. Согласно данным тех же авторов, перманганиты других двухвалентных металлов при кипячении с водой не меняют своей структуры, а при кипячении с азотной кислотой также образуют γ -модификацию двуокиси. Последняя может быть получена, по их мнению, в двух формах «а» и «б».

Учитывая изложенные выше наши опыты по обработке полиперманганитов (криптомеланов и полиперманганитов других металлов), можно сказать, что указанные авторы имели в своем распоряжении не чистые препараты криптомелана (α - MnO_2 , по их терминологии), а смесь его с двуокисью марганца. Заключавшийся в препарате криптомелан при обработке его азотной кислотой разлагался в большей или меньшей степени. В результате такой обработки получалась или чистая γ -модификация двуокиси марганца или смесь образовавшейся двуокиси с неразложившимся криптомеланом.

Таким образом, на основании изучения свойств препаратов, получающихся при восстановлении растворов перманганата калия, мы приходим к следующим выводам. При восстановлении этих растворов различными органическими и неорганическими восстановителями образуется не двуокись марганца, а гидратированный криптомелан, содержащий наряду с четырехвалентным марганцем марганец низшей валентности, а также калий. Это соединение представляет собой сложный гидроокисел (см. стр. 200), который с химической точки зрения отвечает полиперманганиту, т. е. соли, производной от двуокиси марганца как кислотного ангидрида. При нагревании до 450—500° криптомелан кристаллизуется и дает хорошо выраженную решетку, отвечающую природному криптомелану. Получившийся в результате кристаллизации синтетический криптомелан в отличие от β - и γ -модификаций MnO_2 устойчив при нагревании вплоть до 750°. При нагревании до более высокой температуры он разлагается с образованием не β -курнакита, как это имеет место при диссоциации β - и γ -модификаций MnO_2 , а с образованием соединения



Фиг. 69. Термограммы искусственных смесей двуокиси марганца и криптомелана. 1 — препарат 6/220, электролитическая двуокись; 2 — 75% препарата 6/220 + 25% препарата 4/68, криптомелана; 3 — 50% препарата 6/220 + 50% препарата 4/68, криптомелана; 4 — 25% препарата 6/220 + 75% препарата 4/68, криптомелана; 5 — препарат 4/68, криптомелан

с новой решеткой, сохраняющейся при нагревании вплоть до 1250°. Образование гаусманита в заметных количествах при таком разложении также не наблюдается.

При обработке чистого синтетического криптомелана кислотами (азотной, соляной) происходит (в зависимости от условий) постепенное или частичное или полное разложение криптомелана с образованием двуокиси марганца. В конце концов образуются или чистая двуокись марганца или ее смесь с криптомеланом. Образование аналогичных смесей происходит в большинстве случаев (см. следующую главу XV, стр. 243), когда синтез двуокиси марганца ведется различными методами в присутствии ионов калия. Образовавшиеся при таких синтезах продукты ведут себя как смеси из криптомелана и двуокиси марганца. Примесь последней при нагревании такой смеси выше 500—550° будет разлагаться с образованием β -курнакита. Этим и объясняется мнение некоторых авторов [2, 224], что как синтетический, так и природный криптомелан при нагревании выше 500° разлагается с образованием сначала β -курнакита, а при дальнейшем более высоком нагревании также и гаусманита.

4. Полиперманганиты других металлов (меди, никеля, алюминия и пр.)

Как мы видели выше, образование криптомелана имеет место при восстановлении растворов перманганата калия. Ниже будет показано (см. стр. 244), что он получается также и при окислении солей закиси марганца при наличии в растворе калиевых солей. Интересно выяснить вопрос о том, происходит ли образование полиперманганитов других металлов, например, бария, кальция, магния, свинца, цинка и др., как это утверждает-ся некоторыми авторами [32, 56].

Так, например, Горге [172], кипячением гидроокислов марганца с растворами солей меди, цинка, железа, никеля, кобальта и калия, получил осадки, содержащие значительные количества упомянутых металлов. Автор указывает на близость химических свойств минералов асболита (асболана) — $m(\text{Co}, \text{Ni})\text{O} \cdot \text{MnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, содержащего кобальт и никель, и лампадита — $m(\text{Mn}, \text{Cu})\text{O} \cdot \text{MnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, содержащего медь, и соответствующих перманганитов кобальта и меди. Аналогичные осадки, содержавшие медь, свинец, кальций, барий, алюминий и другие металлы, получили Саркар и Дар [32] окислением в растворах солей закиси марганца в присутствии указанных металлов. Рентгенограммы последних препаратов отвечают, по Фейткнехту и Марти [56], «манганиту» марганца. По Водслею [222] решетку последнего имеют также препараты, полученные в результате нагревания (до 140°) или окисления осадков состава $(\text{Na}, \text{Mn})\text{Mn}_3\text{O}_7 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, синтезированных окислением гидрата закиси. Ионы натрия в последних препаратах связаны слабо и замещаются ионами двухвалентного марганца, калия, цинка, свинца, бария, алюминия, кальция и меди при простом взбалтывании с растворами соответствующих солей. Рентгенограммы препаратов, полученных в результате замещения натрия алюминием, цинком и марганцем, оказались близкими к рентгенограммам для исходных препаратов; замещение натрия калием, свинцом, барием, кальцием и медью вызвало небольшое изменение исходной структуры и дало рентгенограмму, близкую к рентгенограмме «манганита» марганца. По мнению автора препараты, полученные после такого замещения, не отвечают настоящим соединениям, а представляют собой соединения производные, по способу образования аналогичные цеолитам и некоторым глинистым минералам, получаемым в результате ионного обмена. Водслею [222] исследован также состав и проведен рентгеноанализ последних препаратов, подвергнутых гидротермальному

старению. Полученные данные сопоставлены с таковыми для природных минералов.

Сложные окислы, содержащие наряду с двуокисью марганца окислы других металлов, например, цинка и кальция, по Жордену [226], имеют строение, аналогичное перманганитам марганца. Вместо двухвалентного марганца они содержат посторонние ионы, которые могут быть замещены поами Mn^{2+} при взаимодействии с растворами его солей.

В природных условиях, помимо рассмотренного выше криптомелана и изоструктурных с ним безводных голландита $BaMn^{2+}Mn_6^{4+}O_{14}$ (содержащего барий) и коронадита $PbMn^{2+}Mn_6^{4+}O_{14}$ (содержащего свинец), наблюдается образование сложных гидратированных соединений [73, стр. 478], содержащих: кальций (рансьейт — $m(Mn, Ca)O \cdot MnO_2 \cdot nH_2O$), барий (романешит — $BaMn^{2+}Mn_6^{4+}O_{10}(OH)_4$), свинец (квенселит — $Pb_2Mn_2^{1+}O_5 \cdot H_2O$), цинк (халькофанит — $(Mn^{2+}, Zn)Mn_2^{4+}O_5 \cdot 2H_2O$), кобальт и никель (асболан — $m(Co, Ni)O \cdot MnO_2 \cdot nH_2O$), медь (лампадит — $m(Mn, Cu)O \cdot MnO_2 \cdot nH_2O$) и литий (литифорит — $m(Mn, Li)_2O \cdot MnO_2 \cdot nH_2O$).

Помимо двойного полиперманганита калия и марганца, оказавшегося, по нашим исследованиям, гидратированным криптомеланом, нами были проведены опыты по синтезу полиперманганитов, содержащих в своем составе медь, никель, алюминий, барий, кальций, магний, цинк и другие металлы. Здесь нами рассматриваются сначала данные, полученные для полиперманганитов меди, никеля и алюминия, как давших термограммы, близкие к синтетическому криптомелану. Условия синтеза и химический анализ полученных при этом продуктов приведены в табл. 31. Наряду с медью, никелем и алюминием полиперманганиты эти содержат также марганец низшей валентности и некоторое количество калия.

Данные, полученные при синтезе полиперманганитов цинка, бария, кальция, магния и свинца, как давших более сложные термограммы, будут рассмотрены ниже (см. стр. 225).

Препараты 1/12, 2/14 и 3/23 отвечают полиперманганитам меди, никеля и алюминия, полученным окислением растворов серноокислой соли закиси марганца в присутствии избытка соответственных солей этих металлов. Как показывает рассмотрение соответствующих термограмм 1—1, 2—2 и 3—3, представленных на фиг. 70, эти препараты также являются полиперманганитами. Их термограммы близки к термограмме гидратированного криптомелана (фиг. 62, табл. 28).

Однако более подробное рассмотрение термограммы 1—1 полиперманганита 1/12, содержащего медь, показывает, что она более сложна, чем термограммы криптомелана. Перманганитовый эндотермический эффект при $835-930^\circ$, следующий за экзотермическим эффектом кристаллизации при $520-575^\circ$, раздвоен, что вызвано взаимным наложением двух эффектов: полиперманганитового и, повидимому, эффекта диссоциации β -курнакта, получающегося из примеси двуокиси марганца в исходном препарате.

Аналогичная картина наблюдается и при нагревании полиперманганита 2/14, содержащего никель. На его термограмме 2—2 за экзотермическим эффектом кристаллизации при $541-565^\circ$ помимо резко выраженного перманганитового эффекта при $972-1012^\circ$ имеется слабо выраженная дополнительная волна при $795-865^\circ$. Лишь термограмма 3—3, отвечающая полиперманганиту 3/23, содержащему алюминий, вполне аналогична криптомелану 1/9. На ней не наблюдается дополнительных эффектов.

Вопрос о том, являются ли два первых препарата чистыми полиперманганитами меди и никеля, или же они еще содержат некоторое количество

Условия синтеза и результаты исследования полиперманганитов меди, никеля и алюминия и продуктов их обработки

№ п/п	№ препарата	Способ получения и обработки	Атомы никеля Гольд на 1 атом Марганца	Химический состав, %						Фазовый состав по термическому анализу
				MnO ₂	MnO	K ₂ O	KO	H ₂ O		
1	1/12	K 1 л 5%-ного раствора сернистой соли закиси марганца, содержащему 90 г медного купороса, нагретому до 75°, добавлено по каплям эквивалентное количество раствора перманганата калия. Осадок отмыт и высушен при 100°	1,95	66,28	2,87	1,40	9,96	19,79	Перманганит + MnO ₂	
2	2/14	K 1 л 5%-ного раствора сернистой соли закиси марганца, содержащему 80 г шестиводной соли азотнокислого никеля, нагретому до 75°, добавлено по каплям эквивалентное количество раствора перманганата калия. Осадок отмыт и высушен при 100°	1,92	72,75	3,64	3,43	NiO 5,85	14,63	Перманганит	
3	3/23	K 1 л 5%-ного раствора сернистой соли закиси марганца, содержащему 80 г азотнокислого алюминия, нагретому до 75°, добавлено по каплям эквивалентное количество раствора перманганата калия. Осадок отмыт и высушен при 100°	1,99	71,50	0,59	—	Al ₂ O ₃ 4,91	—	То же	
4	4/12в	Препарат 1/12 после 40-часового кипячения с водой. Высушен при 100°	1,96	68,49	2,32	—	—	—	Перманганит + MnO ₂	
5	5/14в	Препарат 2/14 после 40-часового кипячения с водой. Высушен при 100°	1,94	74,38	3,87	—	—	—	То же	
6	6/23в	Препарат 3/23 после 40-часового кипячения с водой. Осадок высушен при 100°	1,96	72,85	1,75	—	—	—	Перманганит	
7	7/12к	Препарат 1/12 после 40-часового кипячения с 2 н. азотной кислотой. Осадок отмыт и высушен при 100°	1,98	94,31	0,95	—	—	4,74	γ-MnO ₂ + перманганит (очень мало)	
8	8/14к	Препарат 2/14 после 40-часового кипячения с 2 н. азотной кислотой. Осадок отмыт и высушен при 100°	1,99	92,95	0,33	—	—	6,72	γ-MnO ₂ + перманганит	
9	9/12к	Препарат 1/12 обработан при нагревании с раствором 0,1 н. соляной кислоты в течение 12 час.	1,99	95,02	0,80	—	—	—	γ-MnO ₂ + перманганит (мало)	
10	10/14к	Препарат 2/14, обработан аналогично препарату 9/12к	1,98	88,56	1,49	—	—	—	γ-MnO ₂ + перманганит (мало)	
11	11/23к	Препарат 3/23, обработан аналогично препарату 9/12к	1,99	93,56	0,76	—	—	—	γ-MnO ₂ + перманганит (мало)	

двуокиси, отстаете пока открытым и требует дальнейшего выяснения. Если исходные препараты 1/12 и 2/14 являются чистыми полиперманганатами, то для объяснения появления дополнительных эффектов необходимо допустить, что полиперманганаты эти менее устойчивы, чем криптомелан, и при нагревании до температур около 575° в области экзотермического эффекта кристаллизации они претерпевают уже частичное разложение, что и вызывает появление на термограммах дополнительных переломов (эффектов).

Сказанное подтверждается изучением диаграмм состав — температура указанных препаратов 1/12 и 2/14, которые приведены на фиг. 71. Соответствующие числовые данные приведены в табл. 32.

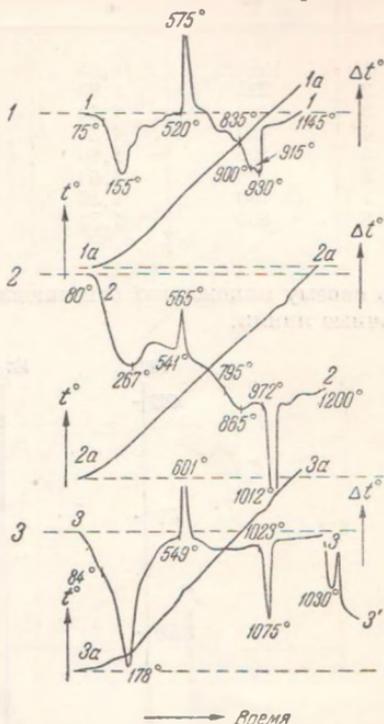
На этих диаграммах в области 400—500° имеется разрыв *a—b*, который может отвечать или разложению примеси двуокиси марганца, имевшейся уже в исходных препаратах, или частичному разложению самого полиперманганата.

Если предположить, что в области разрыва *a—b* кривых состав — температура происходит разложение самого полиперманганата, то термограммы отмечают в области температур экзотермического эффекта кристаллизации полиперманганата течение одновременно двух процессов: преобладающего по тепловому эффекту экзотермического процесса кристаллизации и эндотермического процесса частичного разложения полиперманганата.

Приведенные препараты полиперманганитов 1/12, 2/14 и 3/23, высушенные при 100°, рентгеноаморфны. Рентгеновское исследование препарата 1/12, прогретого при 400°, т. е. до начала явно выраженного разрыва на кривой состав — температура 1 (фиг. 71), дало сложную рентгенограмму. Некоторые линии последней совпадают с двуокисью марганца, но кроме них имеются еще добавочные линии (*x*). Тот же препарат 1/12, выдержанный при 450°, т. е. при температуре, отвечающей области разрыва *a—b* на кривой 1 (фиг. 71), дал также сложную рентгенограмму, основные линии которой близки к таковым для β -курнакита, но помимо них имеются еще добавочные линии *z*.

Фейткнехт и Марти [56] рассматривают перманганиты, содержащие медь, как препараты, имеющие решетку γ -модификации двуокиси марганца с более или менее дефектной структурой. Как следует из рассмотрения приведенных данных, физико-химическая природа таких содержащих медь препаратов на самом деле более сложна.

Рентгеновское исследование полиперманганита, содержащего никель (препарат 2/14), прогретого при 400° ниже разрыва *a—b* (фиг. 71), дало две линии, по своему положению совпадающие с таковыми для криптомелана. Рентгеноанализ того же препарата, прогретого при 450°, дал линии,



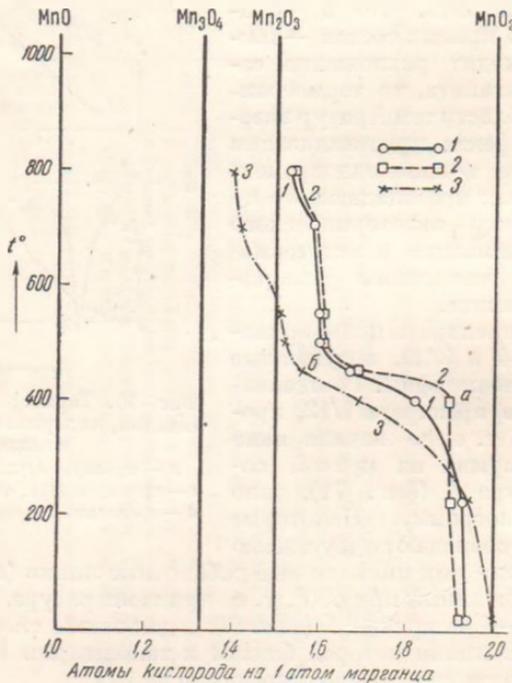
Фиг. 70. Термограммы полиперманганитов, содержащих медь, никель и алюминий.

- 1 — препарат 1/12, содержащий медь;
- 2 — препарат 2/14, содержащий никель;
- 3 — препарат 3/23, содержащий алюминий

Состав препаратов, полученных при термической обработке при различных температурах полиперманганитов меди, никеля, цинка и бария

№ п/п	Температура обработки, °С	1. Препарат 1/12 (см. табл. 31)	2. Препарат 2/14 (см. табл. 31)	3. Препарат 1/21 (см. табл. 33)	4. Препарат 4,22 (см. табл. 33)	5. Препарат 8/22к (см. табл. 33)
		Атомы кислорода на 1 атом марганца				
1	Комн.	1,95	1,92	2,00	1,97	2,00
2	225	1,93	1,90	1,94	1,95	1,99
3	400	1,82	1,90	1,69	1,90	1,98
4	450	1,67	1,68	1,56	1,86	1,97
5	500	1,60	1,61	1,52	1,66	1,56
6	550	1,60	1,61	1,51	1,65	1,56
7	700	1,59	1,59	1,42	1,60	1,53
8	800	1,53	1,54	1,40	1,60	1,52

по своему положению отвечающие β -курнакиту, и, кроме того, еще добавочные линии.



Фиг. 71. Диаграммы состав — температура полиперманганитов, содержащих медь, никель и цинк.

1 — препарат 1/12, содержащий медь; 2 — препарат 2/14, содержащий никель; 3 — препарат 1/21, содержащий цинк

Таким образом, природа соединений, образующихся при распаде приведенных выше препаратов, сложна и требует дальнейшего выяснения.

Для выяснения устойчивости полиперманганитов, содержащих медь, никель и алюминий, они были подвергнуты кипячению с водой в течение

40 час. Полученные в результате этого препараты 4/12в, 5/14в и 6/23в (табл. 31) были исследованы термографически. На фиг. 72 приведены отвечающие им термограммы.

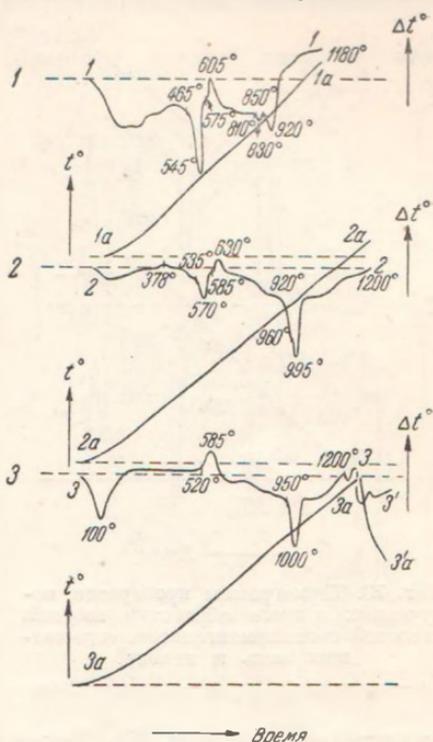
На термограмме 1—1 полиперманганита меди (препарат 4/12в), обработанного кипячением с водой, наблюдается появление эндотермического пиролюзитового эффекта при 465—545°, не имевшегося у исходного препарата 1/12 (кривая 1—1, фиг. 70). За ним уже следует экзотермический эффект кристаллизации при 575—605°. Появление пиролюзитового эффекта объясняется тем, что часть препарата полиперманганита уже разложилась при кипячении с образованием двуокиси марганца. Полиперманганит меди менее устойчив, чем криптомелан. Он легко разлагается при кипячении с водой.

Оставшийся неразложившимся полиперманганит дает следующий за пиролюзитовым экзотермический эффект кристаллизации при 575—605°, площадь которого, как и следовало ожидать, значительно меньше, чем у исходного препарата 1/12 (фиг. 70). Вместо слабо выраженного перелома при 900° в области перманганитового эффекта, наблюдаемого на термограмме начального препарата 1/12, здесь имеются уже два отдельных, ясно выраженных эндотермических эффекта при 810—830° и 850—920°. Первый из них перманганитовый, второй β -курнакитовый.

Совершенно аналогичная картина наблюдается и для препарата 5/14в, полученного после кипячения с водой полиперманганита 2/14 (табл. 31), содержавшего никель. На его термограмме 2—2 (фиг. 72) вместо одного экзотермического эффекта, наблюдаемого на термограмме начального препарата 2/14 (фиг. 70), имеются эндотермический пиролюзитовый эффект при 535—570° и экзотермический эффект при 585—630°, отвечающий кристаллизации перманганита. В области же перманганитового эффекта при 920—995° имеется ясно выраженный перелом при 960°.

Таким образом, в результате термического анализа препаратов полиперманганитов, содержащих медь и никель, подвергавшихся кипячению с водой, мы приходим к заключению, что эти полиперманганиты в отличие от гидратированного криптомелана менее устойчивы и претерпевают частичное разложение уже при кипячении с водой.

Что касается третьего препарата 6/23в, полученного после кипячения с водой препарата 3/23, содержавшего алюминий, то он дал термограмму (кривая 3—3, фиг. 72), вполне аналогичную термограмме (кривая 3—3, фиг. 70) для начального препарата 3/23, но с менее резко выраженным экзотермическим эффектом кристаллизации при 520—585°.

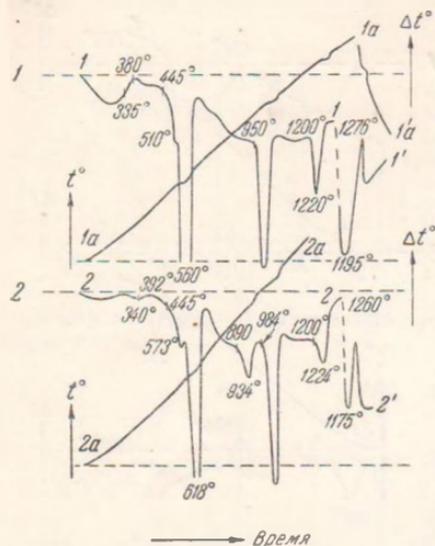


Фиг. 72. Термограммы препаратов, полученных в итоге кипячения с водой полиперманганитов, содержащих медь, никель и алюминий.

1 — препарат 4/12в; 2 — препарат 5/14в; 3 — препарат 6/23в

Последний препарат, подобно криптомелану, не претерпевает разложения при кипячении с водой. Это кипячение приводит только к «старению» препарата, связанному с процессом начинающейся кристаллизации и с сохранением его химической природы.

Как и в случае криптомелана, было также исследовано влияние кипячения с азотной и разбавленной соляной кислотами на полиперманганиты, содержавшие медь, никель и алюминий.



Фиг. 73. Термограммы препаратов, полученных в итоге обработки азотной кислотой полиперманганитов, содержащих медь и никель.

1 — препарат 7/12к; 2 — препарат 8/14к

ратов γ - MnO_2 (см. фиг. 60). Таким образом, обработка азотной кислотой привела к почти полному разложению исходного полиперманганита 1/12 с образованием γ -модификации двуокиси марганца.

Термограмма 2—2 (фиг. 73) отвечает обработанному аналогичным образом полиперманганиту 2/14, содержащему никель. В отличие от предыдущей термограммы здесь имеется более ясно выраженный перелом при 573°, отвечающий кристаллизации полиперманганита, и, кроме того, дополнительный эндотермический перманганитовый эффект при 890—934°, отвечающий диссоциации полиперманганита, оставшегося при обработке неразложившимся.

Аналогичный процесс разложения полиперманганитов наблюдается и при обработке их разбавленной соляной кислотой.

На фиг. 74 приведены термограммы препаратов 9/12к, 10/14к и 11/23к (табл. 31), полученные нагреванием в течение 12 час. тех же препаратов полиперманганитов, содержавших медь, никель и алюминий, с раствором 0,1 н. соляной кислоты.

Термограмма 1—1 первого из этих препаратов отвечает γ -модификации двуокиси марганца, на что указывает экзотермический эффект при 330—372°, отвечающий переходу γ - MnO_2 в β - MnO_2 . Перелом при 535° в области пиролюзитового эффекта указывает на наличие в препарате незначительного количества примеси еще неразложившегося полиперманганита меди.

Термограмма 2—2, отвечающая второму из полученных препаратов (10/14к), содержащему никель, оказалась более сложной: на ней помимо появления экзотермического эффекта перехода $\gamma\text{-MnO}_2$ (образовавшейся в результате обработки) в $\beta\text{-MnO}_2$ при 368° наблюдается раздвоение пиролюзитового эффекта при 535° , объясняемое, повидимому, наложением на пиролюзитовый эффект эффекта кристаллизации оставшегося неразложившимся полиперманганата. Затем следует перманганитовый эффект при $873\text{—}890^\circ$ и β -курнакитовый при $965\text{—}1000^\circ$.

Термограмма показывает, что при обработке соляной кислотой этот препарат частично разлагается, давая γ -модификацию двуокиси марганца. На аналогичное частичное разложение полиперманганата, содержащего алюминий, при обработке его разбавленной соляной кислотой указывает термограмма 3—3 (фиг. 74). Здесь в результате обработки также получилась γ -модификация двуокиси марганца, на что указывает экзотермический эффект перехода $\gamma\text{-MnO}_2$ в $\beta\text{-MnO}_2$ при 392° . На наличие примеси неразложившегося перманганита указывает перелом в области пиролюзитового эффекта при 563° и перманганитовый эффект при $912\text{—}942^\circ$.

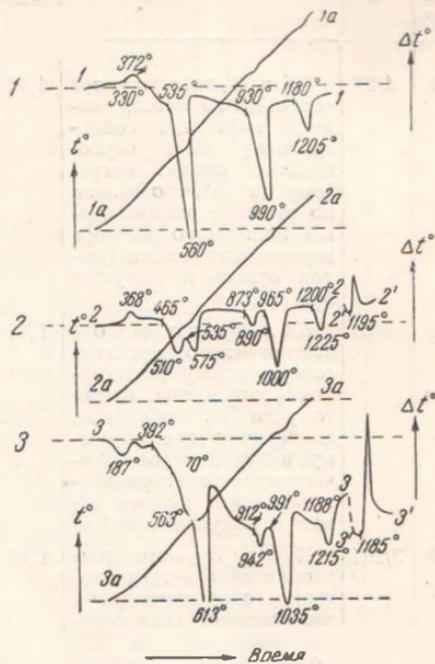
В табл. 33 приведены методы синтеза и результаты химического, рентгеновского и термического анализов для полиперманганитов, содержащих цинк, свинец и барий.

Препараты 1/21 и 2/15 отвечают двум образцам, содержащим в своем составе цинк и полученным при окислении раствора сернокислой соли закиси марганца, содержавшего сернокислый цинк. Окисление велось раствором перманганата калия. Препарат 1/21 содержал 10,71% ZnO .

Термограммы обоих препаратов оказались идентичными, поэтому здесь нами приводится только одна термограмма 1—1 (фиг. 75) для препарата 1/21. Наблюдаемый в начале кривой эндотермический эффект при $100\text{—}237^\circ$ отвечает удалению воды. За ним следуют три ясно выраженных экзотермических эффекта при $483\text{—}518^\circ$, $885\text{—}900^\circ$ и $1200\text{—}1225^\circ$. Первый из этих эффектов по своему положению отвечает несколько сниженному по температурам пиролюзитовому эффекту.

Как показывают кривая 3 (фиг. 71), отвечающая данному препарату, и соответствующие ей цифровые данные, приведенные в табл. 32, нагревание при 400° уже дало потерю кислорода, и состав препарата отвечал формуле $\text{MnO}_{1.69}$ (табл. 32), а нагревание при 500° привело к составу $\text{MnO}_{1.52}$, близкому к ординате трехокиси марганца ($\text{MnO}_{1.50}$).

Эндотермический эффект на термограмме 1—1 (фиг. 75) при $885\text{—}900^\circ$, хотя по своему положению и отвечает несколько сниженному β -курнакитовому эффекту, однако по своей площади слишком мал по сравнению с



Фиг. 74. Термограммы препаратов, полученных в итоге обработки соляной кислотой полиперманганитов, содержащих медь, никель и алюминий.

1 — препарат 9/12к; 2 — препарат 10/14к; 3 — препарат 11/23к

Условия синтеза и результаты исследования полиперманганитов цинка, свинца, бария, кальция и магния и продуктов их обработки

№ п/д	№ препарата	Условия получения и обработки	Атомы кислородов на 1 атом марганца	Химический состав, %			Фазовый состав	
				MnO ₂	MnO	RO	по термическому анализу	по рентгеноанализу
1	1/21	К 1 л 5%-ного раствора сервокислой соли закиси марганца, содержащему 50 г сервокислого цинка, нагретому до 75°, добавлено по каплям, эквивалентное количество раствора перманганата калия. Осадок отмыт и высушен при 100°	1,98	70,85	1,19	ZnO 10,71	Соединение особого типа (перманганит)	Линный вст
2	2/15	К 1 л 5%-ного раствора азотнокислого марганца, содержащему 50 г сервокислого цинка, нагретому до 75°, добавлено, аналогично предыдущему, эквивалентное количество раствора перманганата калия. Осадок отмыт и высушен при 100°	1,98	66,60	0,86	—	То же	—
3	3/221	К 1 л 5%-ного раствора азотнокислого марганца, содержащему 50 г азотнокислой соли свинца, нагретому до 75°, добавлено по каплям эквивалентное количество раствора перманганата калия. Осадок отмыт и высушен при 100°	1,96	50,96	1,60	PbO 19,04	Перманганит + MnO ₂ + неизвестное соединение	—
4	4/22	К 1 л 5%-ного раствора азотнокислого марганца, содержащему 50 г азотнокислого бария, нагретому до кипения, добавлено по каплям эквивалентное количество раствора перманганата калия. Осадок отмыт и высушен при 100°	1,97	53,62	1,36	BaO 20,97	Соединение особого типа (перманганит) + MnO ₂	—
5	5/13	К 1 л 5%-ного раствора хлористого марганца, содержащему 60 г хлористого кальция, нагретому до кипения, добавлено по каплям эквивалентное количество раствора перманганата калия. Осадок отмыт и высушен при 100°	1,96	72,85	1,75	CaO 6,89	Перманганит + MnO ₂	—

Таблица 33 (продолжение)

№ п/п	№ препарата	Условия получения и обработки	Атомы кислорода на 1 атом марганца	Химический состав, %			Фазовый состав	
				MnO ₂	MnO	RO	по термическому анализу	по рентгеноанализу
6	6/20	К 1 л 5%-ного раствора сервокислой соли закиси марганца, сод ржавшему 60 г сервокислого магния, нагретому до кипения, добавлено по каплям эквивалентное количество раствора перманганата калия. Осадок отмыт и высушен при 100°	1,98	76,88	1,29	MgO 10,25	Перманганит + MnO ₂	Ливий вет
7	7/22к	Препарат 4/22 обработан при нагревании в течение 12 час. 0,1 н. раствором соляной кислоты. Осадок отмыт и высушен при 100°	1,98	87,63	1,47	—	То же	—
8	8/22к	Препарат 4/22 обработан при нагревании в течение 40 час. 2 н. азотной кислотой. Осадок отмыт и высушен при 100°	1,99	90,46	0,74	—	MnO ₂ + перманганит (очень мало)	—
9	9/13к	Препарат 5/13в обработан аналогично препарату 8/22к. Осадок отмыт и высушен при 100°	1,98	90,40	1,17	—	γ-MnO ₂ + перманганит	—

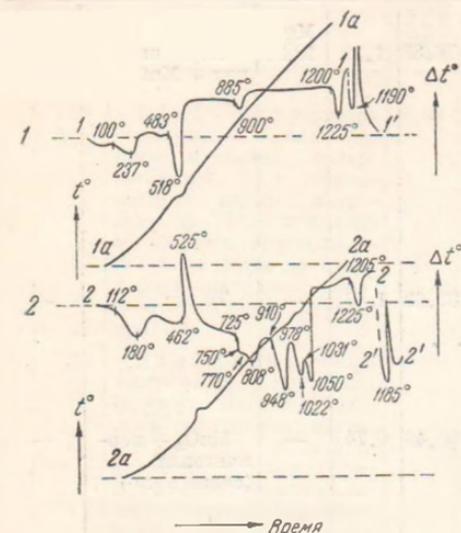
предыдущим эффектом. На равновесной диаграмме 3 (фиг. 71) этому эффекту отвечает разрыв в ходе кривых при 550—700°. Таким образом, здесь не наблюдается того соотношения между величинами площадей пиролюзитового и β-курнакитового эффектов (3:1, см. стр. 347), которые мы обычно наблюдаем на термограммах пиролюзитов.

Указанное повышенное значение температур эндотермических эффектов на термограмме и температур диссоциации на диаграмме состав — температура, а также несоответствие между площадями эффектов при 483—518° и 885—900° (кривая 1—1, фиг. 75) заставляют принять, что термограмма не типична для пиролюзита, и, следовательно, полученный препарат 1/21 не отвечает ни γ-, ни β-модификации двуокиси марганца. Не отвечает он и исследованным нами полиперманганитам типа гидратированного криптомелана, так как на его термограмме нет соответствующих, присущих им эффектов. По своим свойствам он отличается как от тех, так и от других и отвечает соединению особого типа (полиперманганиту?), для выяснения физико-химической природы которого необходимо дальнейшее исследование.

Фейткнехт и Марти [56] рассматривают перманганиты, содержащие в своем составе цинк или медь, как препараты с решеткой γ-модификации двуокиси с дефектной структурой. Как ясно из изложенного выше, это не так, и физико-химическая природа этих препаратов более сложна.

Еще более сложные соотношения, чем у исследованных полиперманганитов криptomеланового типа, наблюдаются также и у рассматриваемых ниже препаратов, содержащих свинец (препарат 3/221), барий (препарат 4/22), кальций (препарат 5/13) и магний (препарат 6/20, табл. 33).

На термограмме 2—2 (фиг. 75) препарата, содержащего свинец, за экзотермическим эффектом кристаллизации полиперманганита при 462—525° вместо одного перманганитового эффекта, как у гидратированного криptomелана (см., например, термограмму 1—1 фиг. 67 для препарата 1/9), или же раздвоенного эффекта, как у частично разложенных препаратов (см. кривую 2—2 фиг. 67 и кривую 1—1 фиг. 68), следует



Фиг. 75. Термограммы полиперманганитов, содержащих цинк и свинец.

- 1 — препарат 1/21, содержащий цинк;
2 — препарат 3/221, содержащий свинец

пять эндотермических эффектов при 725—750°, 770—808°, 910—948°, 978—1022° и 1031—1050°. Это указывает на сложную природу осадка, образовавшегося при синтезе свинцового полиперманганита.

Термограмма 1—1 (фиг. 76) препарата 4/22, содержащего барий, также сложна. Здесь за экзотермическим эффектом кристаллизации при 498—637° вместо одного перманганитового эффекта следуют четыре эндотермических эффекта при 712—732°, 785—825°, 905—947° и 1053—1077°.

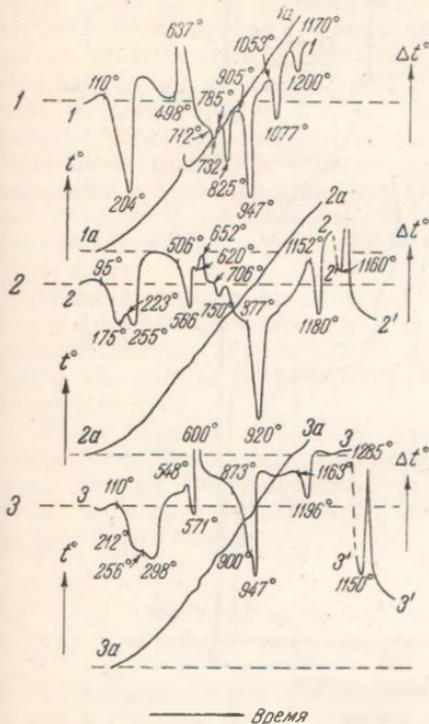
Не менее сложную термограмму 2—2 (фиг. 76) дал препарат 5/13, содержащий в своем составе кальций. На основании термического анализа препарат может быть рассматриваем как смесь двуокиси марганца и полиперманганита. За двойным эндотермическим эффектом при 95—175° и 223—255° в начале кривой, отвечающим удалению из препарата воды в две стадии, следуют эффекты: эндотермический пиролюзитовый при 506—566°, экзотермический, отвечающий кристаллизации полиперманганита при 620—652°, перманганитовый, слабо выраженный и расположенный при пониженной температуре 706—750°, β -курнакитовый при 877—920° и, наконец, β -гаусманитовый при 1152—1180°.

Как показывает термограмма 3—3 (фиг. 76), отвечающая препарату 6/20, содержащему в своем составе магний, этот препарат может быть рассматриваем также как состоящий из смеси двуокиси марганца и полиперманганита. Здесь за раздвоенным эндотермическим эффектом при 110—212° и 256—298°, отвечающим удалению адсорбционной и затем более прочно связанной воды, следует пиролюзитовый эндотермический эффект при 548—571°. На него накладывается резко выраженный экзотермический эффект при 571—600°, отвечающий кристаллизации полиперманганита. Следующий затем эндотермический эффект при 873—947° с ясно выраженным переломом при 900° отвечает перманганитовому и β -курнакитовому эндотермическим эффектам, перекрывающим друг друга. Последний эффект при 1163—1196° гаусманитовый.

При обработке этих сложных по своей природе осадков азотной или соляной кислотой происходит, как и у предыдущих препаратов, частич-

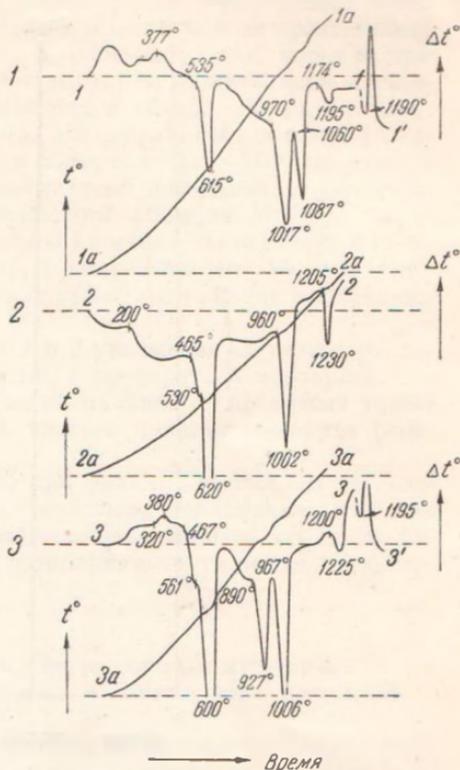
ное или полное, в зависимости от условий обработки, разложение полиперманганитов с образованием двуокиси марганца.

В качестве примера полученных при такой обработке продуктов на фиг. 77 приведены термограммы трех препаратов: препарата 7/22к, полученного 12-часовым нагреванием с 0,1 н. соляной кислотой исходного препарата 4/22; препарата 8/22к, полученного 40-часовым нагреванием



Фиг. 76. Термограммы полиперманганятов, содержащих барий, кальций и магний.

- 1 — препарат 4/22, содержащий барий;
2 — препарат 5/13, содержащий кальций;
3 — препарат 6/20, содержащий магний



Фиг. 77. Термограммы препаратов, полученных в итоге обработки кислотами полиперманганитов, содержащих барий и кальций.

- 1 — препарат 7/22к, после обработки препарата 4/22 соляной кислотой; 2 — препарат 8/22к, после обработки препарата 4/22 азотной кислотой; 3 — препарат 9/13к, после обработки препарата 5/13 азотной кислотой

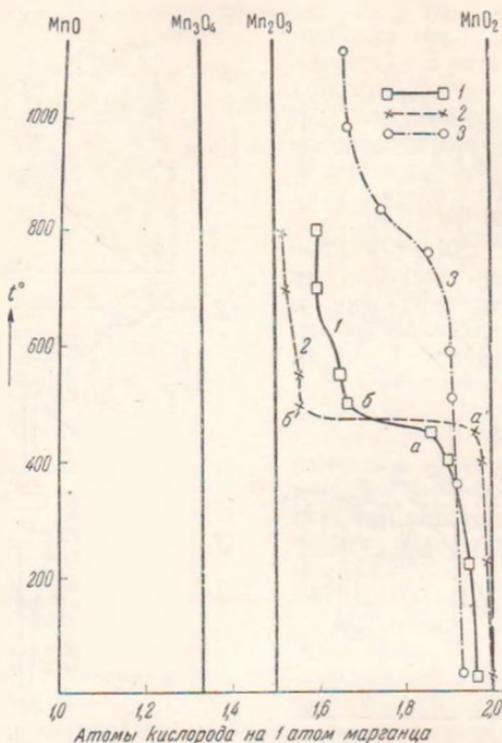
того же исходного препарата 4/22 с 2 н. азотной кислотой, и, наконец, препарата 9/13к, полученного после 40-часового нагревания с 2 н. азотной кислотой препарата 5/13, содержащего кальций.

Все приведенные на фиг. 77 термограммы свидетельствуют о том, что препараты представляют собой или почти чистую двуокись марганца, как, например, препарат 8/22к, или же смесь последней с полиперманганитом (препараты 7/22к и 9/13к с перманганитовыми эффектами на термограммах при 970—1017° и 890—927°).

Как нами указывалось выше, Фейткнехт и Марти [56], на основании некоторого различия в рентгенограммах, выделяют две формы «а» и «б» для

γ -модификации MnO_2 . Обе указанные формы были получены авторами при обработке перманганитов посторонних металлов азотной кислотой.

Как следует из приведенных нами выше результатов, исходные препараты, имевшиеся в распоряжении указанных авторов, представляли собой смеси полиперманганитов с двуокисью марганца. При обработке последних азотной кислотой авторы в зависимости от концентрации применявшейся



Фиг. 78. Диаграммы состав — температура полиперманганитов, содержащих калий и барий.

1 — препарат 4/22, содержащий барий; 2 — препарат 8/22м после обработки препарата 4/22 азотной кислотой; 3 — препарат 1/9, криптомелан

кислоты и условий обработки (температуры и времени обработки) на самом деле получали или чистую γ -модификацию двуокиси или смесь ее с оставшимся неразложившимся полиперманганитом.

На фиг. 78 приведены диаграммы состав — температура для препарата 4/22 полиперманганита, содержавшего барий (кривая 1), и препарата 8/22к, полученного из 4/22 кипячением с 2 н. азотной кислотой (кривая 2). Соответствующие цифровые данные приведены в табл. 32. Последний препарат, как мы уже видели, отвечал почти чистой γ -модификации двуокиси марганца. На кривой 1 препарата 4/22 до 450° идет постепенное удаление кислорода до состава $MnO_{1,88}$. Затем в интервале $450-500^\circ$ имеется разрыв а—б. Общий состав препарата после выдерживания при 500° отвечал формуле $MnO_{1,60}$. Нагревание при 550 и 700° приводит к дальнейшей потере кислорода до состава $MnO_{1,60}$, после чего состав остается постоянным до 800° .

В общем кривая состав — температура 1 для препарата 4/22 полиперманганита бария близка к кривым рассмотренных выше полиперманганитов меди (препарат 1/12) и никеля (препарат 2/14), представленным на фиг. 71.

Кривая 2 (фиг. 78) отвечает диаграмме состав — температура препарата 8/22к, полученного обработкой предыдущего препарата полиперманганита бария азотной кислотой. При рассмотрении термограммы этого препарата (кривая 2—2, фиг. 77) приходим к выводу, что он представляет собой почти чистую двуокись марганца, и лишь небольшой перелом при 530° в области пиролюзитового эффекта указывает на незначительное количество примеси полиперманганита, оставшейся в образце неразложившейся. При нагревании препарата при 450° состав его сохраняется почти постоянным, отвечая формуле $MnO_{1,97}$. Выше в интервале 450—500° на кривой имеется резко выраженный разрыв, отвечающий диссоциации двуокиси. Нагревание при 800° дало состав, отвечающий формуле $MnO_{1,52}$. Сопоставление отвечающей препарату 8/22к кривой состав — температура с такой для чистой двуокиси (см., например, кривые 1 и 2 фиг. 56) подтверждает правильность нашего вывода, так как кривые эти вполне аналогичны друг другу.

Сопоставление приведенных кривых 1 и 2 указывает на резкое различие в физико-химической природе исходного препарата и препарата, полученного после обработки. Для сравнения на фиг. 78 приведена также диаграмма состав — температура 3 для чистого полиперманганита (криптомелана 1/9).

Таким образом, данные, полученные при физико-химическом исследовании полиперманганитов посторонних металлов, показывают, что они представляют собой сложные образования, отличающиеся по своей физико-химической природе от двойного полиперманганита калия и марганца (от криптомелана).

5. Образование полиперманганитов различных металлов при взаимодействии двуокиси марганца с солями этих металлов

Образование полиперманганитов различных металлов может иметь место и при взаимодействии свежееосажденной и тонкодисперсной двуокиси марганца с основаниями и солями различных металлов. Нами были проведены опыты их получения при кипячении двуокиси марганца с растворами солей, содержащих двухвалентный марганец, калий или ионы других металлов, например меди, никеля, бария и др.

В табл. 34 приведены условия синтеза и химический анализ препаратов, полученных при кипячении электролитической двуокиси марганца, обработанной азотной кислотой (препарат 6/220, табл. 26), с аммиачным раствором хлористого марганца, содержавшего хлористый аммоний, и с растворами следующих солей: хлористого калия, сернокислой меди, азотнокислого никеля и хлористого бария. Термограммы полученных препаратов приведены на фиг. 79 и 80.

В обзоре литературы по гидратированной двуокиси марганца нами была дана общая сводка мнений, высказанных по вопросу о природе взаимодействия двуокиси марганца с солями различных металлов. В последнее время Коулей и Волклей [229] при исследовании методом электронной дифракции препарата, полученного после стояния двуокиси марганца с кислыми растворами некоторых солей закиси марганца, нашли наряду с линиями пиролюзита линии новой фазы, близкие к линиям гетита $\alpha\text{-FeO}\cdot\text{OH}$.

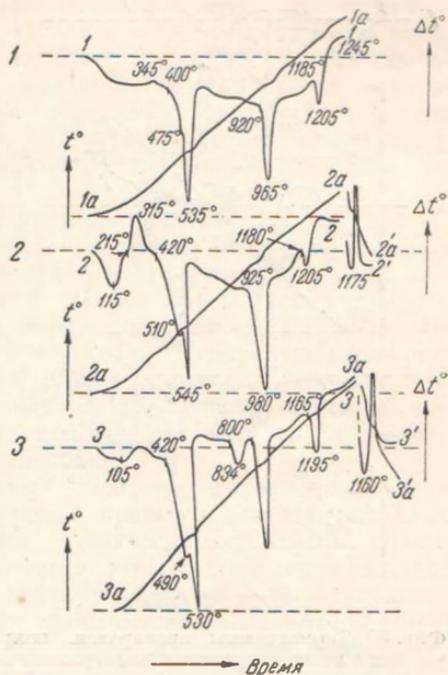
Условия синтеза и результаты исследования препаратов, полученных при кипячении электролитической двуокиси марганца с растворами солей аммония, калия, меди, никеля и бария

№ п/п	№ препарата	Условия получения и обработки	Атомы кислорода на 1 атом марганца	Химический состав, %			Фазовый состав по термическому анализу
				MnO ₂	MnO	K ₂ O	
1	1/78	При стоянии при комнатной температуре в течение 8 суток препарата электролитической двуокиси (препарат 6/220, табл. 26) с расторглом, приготовленным смешением раствора 75 г MnCl ₂ ·5H ₂ O в 0,5 л воды с 300 мл насыщенного раствора хлористого аммония и 200 мл 25%-ного аммиака. Осадок отмыт и высушен при 60°	1,96	89,75	3,29	—	MnO ₂ + гидрат закиси
2	2/41	Нагревание препарата электролитической двуокиси (препарат 6/220, табл. 26) в течение 48 час. с подкисленным серной кислотой 2%-ным раствором хлористого калия. Осадок отмыт и высушен при 100°	1,98	91,87	1,36	K ₂ O 0,52	MnO ₂ + криптоман
3	3/58	Нагревание в течение 6 час. препарата электролитической двуокиси (препарат 6/220, табл. 26) с 1 н. раствором мелкого купороса. Осадок отмыт и высушен при 100°	1,94	88,66	0,92	—	MnO ₂ + перманганит (мало)
4	4/59	Нагревание в течение 6 час. препарата электролитической двуокиси (препарат 6/220, табл. 26) с 0,5 н. раствором азотнокислого никеля [40 г Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O в 0,5 л воды]. Осадок отмыт и высушен при 100°	1,96	89,10	2,93	—	То же
5	5/57	Нагревание в течение 6 час. препарата электролитической двуокиси (препарат 6/220, табл. 26) с 1 н. раствором хлористого бария. Осадок отмыт и высушен при 100°	1,98	88,23	1,27	BaO 4,62	MnO ₂ + перманганит

Некоторое расхождение в величине параметров, рассчитанных для этой новой фазы, с параметрами для группы гетита указывает на то, что новая фаза не изоморфна с гетитом. На обычных рентгенограммах дополнительных линий этой новой фазы не было обнаружено. Проведенный нами термический анализ препарата, полученного в аналогичных условиях взаимодействия электролитической двуокиси марганца с раствором хлористого марганца, дал термограмму, не отличающуюся от таковой для исходной электролитической двуокиси. Таким образом, если здесь и образуется новая фаза, то количество ее настолько незначительно, что присутствие ее не может быть обнаружено ни термическим, ни рентгеновским анализом.

Согласно данным С. С. Маркова и Е. А. Кремлевой (230), двуокись марганца поглощает закись марганца из сернокислых растворов, содержащих аммиак и аммонийные соли, с образованием адсорбционного комплекса $MnO \cdot nMnO_2$, причем, по данным авторов, рентгеновский анализ показал, что при этом происходит образование твердых растворов MnO в MnO_2 .

Приготовленный нами взаимодействием электролитической двуокиси 6/220 и аммиачного раствора хлористого марганца, содержащего хлористый аммоний, препарат 1/78 (табл. 34) состава $MnO_{1.98}$ дал термограмму 2—2 (фиг. 79). Здесь же для сопоставления приведена термограмма 1—1, отвечающая не подвергнутому такой обработке исходному препарату 6/220 электролитической двуокиси, которая была приведена на фиг. 57 (кривая 3—3). На термограмме 2—2 препарата 1/78 (фиг. 79) за эндотермическим эффектом удаления воды от комнатной температуры до 115° следует резко выраженный экзотермический эффект при $215-315^\circ$, отвечающий окислению закиси марганца, адсорбированной осадком двуокиси. Наряду с последним на термограмме наблюдается ясно выраженное увеличение перелома, расположенного между началом и максимумом пиролюзитового эффекта и переходящего здесь в ясно выраженный эффект при 510° , как это показывает сопоставление с термограммой 1—1 необработанной двуокиси. Наличие этого эффекта, как нами неоднократно указывалось, мы объясняем примесью полиперманганита, экзотермический эффект кристаллизации которого, налагаясь на начало пиролюзитового эффекта, дает указанный перелом в ходе термограммы.



Фиг. 79. Термограммы препаратов, полученных в итоге обработки электролитической двуокиси марганца (препарат 6/220) растворами солей двухвалентного марганца и калия.

1 — препарат 6/220, электролитическая двуокись;
2 — препарат 1/78, после обработки препарата 6/220 раствором хлористого марганца + хлористый аммоний + аммиак; 3 — препарат 2/41, после нагревания препарата 6/220 с раствором хлористого натрия

О том, что упомянутый выше экзотермический эффект при 215—315° действительно отвечает процессу окисления, свидетельствует термограмма того же препарата 1/78, записанная в вакууме, на которой этот эффект отсутствует (кривая нами здесь не приводится).

Таким образом, на основании термического анализа препарата 1/78 можно принять, что часть марганца низшей валентности, поглощенного препаратом из раствора, связана менее прочно (адсорбирована двуокисью). Эта часть марганца легко окисляется кислородом воздуха уже при нагревании до 200—300°. Другая же часть дала, повидимому, соединение с двуокисью марганца и образовала полиперманганит.

Полиперманганиты некоторых металлов образуются при простом нагревании двуокиси с растворами солей этих металлов.

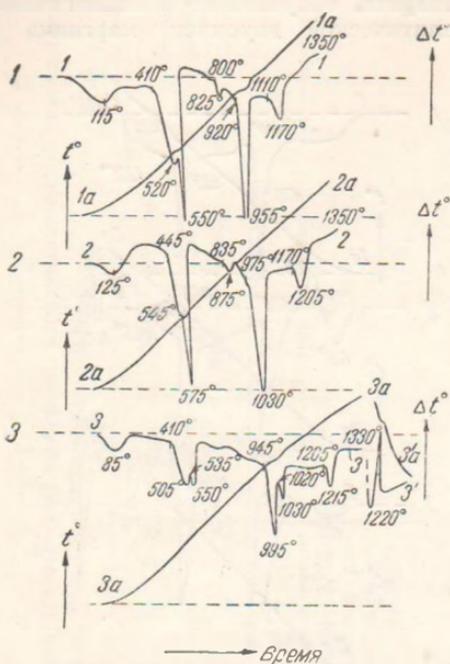
На термограмме 3—3 (фиг. 79) препарата 2/41, полученного нагреванием подкисленного серной кислотой раствора хлористого калия с электролитической двуокисью, ясно видно появление характерного перелома при 490° и эндотермического перманганитового эффекта при 800—834°, отвечающего разложению образовавшегося полиперманганита калия.

Термограмма 1—1 (фиг. 80) отвечает препарату 3/58, полученному нагреванием той же электролитической двуокиси с раствором сернокислой меди. Образование

при этом небольшого количества полиперманганита ясно видно из появления на термограмме, во-первых, ясно выраженного эффекта при 520° (вместо имевшегося здесь перелома) и, во-вторых, из появления перманганитового, хотя и слабо выраженного, эффекта при 800—825°.

Появление аналогичного слабо выраженного эффекта при 835—875° наблюдается и на термограмме 2—2 (фиг. 80) препарата 4/59, полученного нагреванием двуокиси с раствором азотнокислого никеля.

Особенно резко выражено образование полиперманганита бария на термограмме 3—3 (фиг. 80) препарата 5/57, полученного нагреванием двуокиси марганца с раствором хлористого бария. Вследствие наложения экзотермического эффекта кристаллизации полиперманганита на пиролюзитовый эффект диссоциации двуокиси пиролюзитовый эффект разделен здесь на две части при 410—505° и 535—550°. Температура 535° на термограмме отвечает максимуму экзотермического эффекта кристаллизации полиперманганита. Следующий, резко выраженный эндотермический эффект при 945—995° перманганитовый, а за ним уже следуют при 1020—1030° β -курнакитовый и при 1205—1215° β -гаусманитовый.



Фиг. 80. Термограммы препаратов, полученных в итоге нагревания электролитической двуокиси марганца (препарат 6/220) с растворами солей меди, никеля и бария.

1 — препарат 3/58, с раствором медного купороса; 2 — препарат 4/59, в растворе азотнокислого никеля; 3 — препарат 5/57, с раствором хлористого бария

Приведенные здесь термограммы, отвечающие препаратам, полученным при нагревании двуокиси марганца с растворами солей различных металлов, наглядно свидетельствуют об образовании при таком взаимодействии некоторого количества полиперманганитов. Наличие последних обнаруживается термическим анализом. Образование полиперманганитов в процессе осаждения двуокиси марганца в присутствии соответствующих солей в растворе идет легко. Это противоречит мнению Коля и сотрудинок [208], которые полагают, что образование криптомелана имеет место не в процессе осаждения, а в результате процесса нагревания до 350—450° полученных при синтезе осадков, в том случае, если в исходных реагентах, применявшихся при осаждении, присутствовали соли калия. Препараты, приготовленные в отсутствие солей калия, представляют собой $\gamma\text{-MnO}_2$ и при аналогичном нагревании превращаются в пиролюзит.

Как следует из полученных нами и приведенных выше данных, при наличии в исходных растворах калиевых солей могут быть получены при определенных условиях и образцы чистой γ -модификации MnO_2 (см. наш образец 1/3, табл. 24 и его термограмму I—I, фиг. 54). Об этом свидетельствует и природа одного из образцов пиролюзита, синтезированного Ко-лем и сотрудиниками [208] (образец В 43, табл. 1) гидролизом четыреххлористого марганца при наличии 3% KCl в растворе. Образец при нагревании выше температуры разложения пиролюзита дал лишь линии $\beta\text{-Mn}_2\text{O}_3$ без линий криптомелана. По мнению авторов, последний образец есть исключение из общего правила.

Как ясно из полученных нами данных, образование полиперманганита калия (криптомелана) идет обычно уже в процессе синтеза исходных препаратов, что легко доказывается термическим анализом. Наличие образовавшихся в результате синтеза полиперманганитов вследствие их тонкой дисперсности, в некоторых случаях не может быть установлено одним рентгеновским анализом. Линии криптомелана на рентгенограмме появляются здесь лишь после осаждения его при повышенной температуре (при кипячении) или же после соответствующей термической обработки. Поэтому для выяснения физико-химической природы полиперманганитов применение одного лишь рентгеновского метода исследования, как это имеет место у некоторых авторов, недостаточно. Наряду с рентгеновским здесь при изучении необходимо применение также методов физико-химического анализа.

6. Соотношения, наблюдаемые между простыми и сложными оксидами и гидроксидами марганца

В табл. 35 сведены данные по рентгеновскому исследованию различных марганцовых соединений, полученные как нами, так и другими исследователями [159]. Сопоставление этих данных приводит к заключению о существовании простого или близкого к нему соотношения между размерами параметров решеток приведенных соединений. Для β - и $\gamma\text{-MnO}_2$, криптомелана, бариевого псилломелана и грутита значения параметра c одинаковы и равны половине параметра c для манганита.

Изменение размеров элементарных ячеек для этих минералов при переходе их из одного в другой может происходить по направлению остальных двух осей. Следует также отметить, что размеры по направлению осей a и b , как указал Во [159], находятся в простых кратных отношениях (табл. 35), что весьма важно для выяснения псевдоморфных изменений, наблюдаемых у этих минералов.

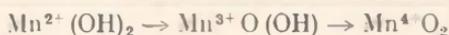
Результаты рентгеновского исследования различ

№ п/п	Название соединения	Система
1	β -MnO ₂ пиролюзит	Тетрагональная
2	γ -MnO ₂	Ромбическая
	γ -MnO ₂	»
3	Рамсделлит	Орторомбическая
	»	»
4	γ -MnO·OH, манганит	Моноклинная
5	α -MnO·OH, гроутит	Ромбическая
6	Псиломелан бариевый	Орторомбическая
7	Криptomелан природный	Тетрагональная
	Криptomелан синтетический	»
8	α -Курнакит (α -Mn ₂ O ₃)	»
9	β -Курнакит (β -Mn ₂ O ₃)	Кубическая
10	Браунит	Тетрагональная
11	β -Гаусманит синтетический	»
12	α -Гаусманит природный	»
13	α -Mn(OH) ₂ , пирохроит	Гексагональная
14	MnO, манганозит	Кубическая

ных кислородных соединений марганца

Параметры решетки Å,			Соотношения параметров			Автор	Примечание
a	b	c					
4,38	4,38	2,86	1	1	1	Во [159]	
4,398	4,398	2,867	1	1	1	Роде, Кузнецов, Головлева, Васильева [80]	
9,32	4,44	2,85	2	1	1	Ковдрашев и Заславский [212]	
4,43	9,36	2,85	1	2	1	Бистрем [153]	
4,5	9,20	2,83	1	2	1	Флейшер в работе Мура и сопр. [37]	
4,533	9,27	2,866	1	2	1	Бистрем [153]	
8,86	5,24	5,70	2	1	2	Бергер [128]	
4,56	10,70	2,85	1	2	1	Грювер [131]	
9,1	13,7	2,86	2	3	1	Во [159]	
9,82	9,82	2,86	2	2	1	Флейшер, Ричмонд [19]	
9,84	9,84	2,858	2	2	1	А. Бистрем, А. М. Бистрем [227]	
9,83	9,83	2,898	2	2	1	Роде, Кузнецов, Головлева, Васильева [80]	
8,85	8,85	9,95	2	2	3	Ле Блан и Венер [35]	
9,41	9,41	9,41	2	2	3	Захариазян [88]	
9,408	9,408	9,408	2	2	3	Роде и Кузнецов	
13,28	13,28	18,58	3	3	6	Амьнов [102]	Для центро- грамной
9,50	9,50	18,93	2	2	6	»	Для центриро- ванной
8,12—8,17	8,12—8,17	9,36—9,49	2	2	3	Роде и Кузнецов [214]	Для центро- грамной; ко- лебания в за- висимости от метода при- готовления
8,148	8,148	9,410	2	2	3	Роде и Кузнецов [214]	Для центро- грамной
8,14	8,14	9,42	2	2	3	Амьнов [61]	
3,34	3,34	4,68	1	1	2	Симон [57]	
4,431	4,431	4,431	1	1	2	Ле Блан и Венер [35]	

По Берналу [231], соединения $Mn(OH)$, $MnO \cdot OH$ и MnO_2 обладают родственными структурами, при превращении



могут быть рассматриваемы как удаление понов водорода, причем атомы кислорода во всех случаях сохраняют в решетке примерно одно и то же положение, в то время как ионы марганца с изменением их валентности перемешаются. Струнц [160] также считает, что процесс окисления манганита в пиролюзит сопровождается удалением из решетки манганита понов водорода. Так как половинные значения параметров решетки a и c для манганита совпадают со значениями параметров a и c для пиролюзита, то при окислении манганита происходит сокращение величины параметра b манганита до значения, равного величине параметров a и b у пиролюзита. Таким образом, некоторые кислородные соединения марганца обладают родственными структурами, основанными на плотном расположении ионов кислорода в ячейках этих соединений.

Большой интерес с кристаллохимической точки зрения представляет рассмотрение сложных марганцовых окислов или перманганитов, содержащих как ионы марганца различной валентности, так и ионы посторонних металлов.

Как мы видели выше, в результате рентгеноанализа было установлено [227], что криптомелан (α - MnO_2), голландит и коронадит образуют изоструктурную серию соединений с общей формулой $A_{2-4}B_{8-2}X_{18}$. Ионы A , отвечающие большим по размерам понам K^+ , Ba^{2+} и Pb^{2+} , занимают в решетках этих соединений одинаковое положение и окружены восемью ионами кислорода, находящимися в кубическом слегка искаженном расположении. Ионы B , отвечающие преимущественно четырехвалентным катионам марганца, находятся в окружении шести ионов кислорода, расположенных по вершинам октаэдра на расстояниях, равных в среднем $1,98 \text{ \AA}$. У модификаций двуокиси пиролюзита и рамделлита последнее расстояние несколько меньше и отвечает $1,88 \text{ \AA}$ для пиролюзита и $1,89 \text{ \AA}$ для рамделлита [227].

Интересно также выяснение вопроса о наличии в рассматриваемых соединениях комплексных анионов. Условием образования последних с точки зрения ионной связи является существование внутри комплексного иона большей величины «усилия валентных связей» (иными словами, «пая валентности» — частного от деления заряда катиона на число окружающих его анионов) внутри комплексного аниона, чем между анионами комплекса и внешними катионами. По В. Соболеву [72], для кислородных комплексов величина усилия связи внутри комплексного аниона должна быть равна единице или быть больше единицы.

В рассматриваемых нами соединениях отношение заряда марганца к числу ионов кислорода, окружающих его в октаэдрической группировке, меньше единицы. Поэтому с указанной точки зрения группировка эта не комплексная. Однако известны такие типичные комплексные анионы, как $[PtCl_6]^{-2}$, $[Fe(CN)_6]^{-2}$, $[Co(CN)_6]^{-4}$ и другие, для которых величина значения пая валентности тоже меньше единицы [232]. Повидному, объяснение наблюдаемых здесь соотношений с точки зрения одних лишь понных связей в рассматриваемых соединениях недостаточно.

Приведенные данные показывают, насколько сложен вопрос о физико-химической природе искусственных и природных соединений, содержащих наряду с понами марганца различной валентности также и посторонние поны, в частности ионы калия в криптомелане. Последний не пред-

ставляет собой, по нашему мнению, обычную модификацию двуокиси марганца, как это уже было разобрано выше, а отвечает полиперманганиту, соединению, имеющему характерные для него термограмму и кристаллическую решетку. В чистом состоянии криптомелан не превращается при нагревании ни в одну из известных (γ и β) модификаций двуокиси и не дает при нагревании ни курнакита, ни гаусманита. Условия образования чистого криптомелана (в щелочных и нейтральных растворах, а также при взаимодействии солей калия с осадками двуокиси марганца) свидетельствуют о солеобразной его природе. С кристаллохимической точки зрения, он может быть рассматриваем как сложный окисел, обладающий свойствами, приближающимися к солеобразным соединениям. Следовательно, можно сказать, что применение различных методов, рекомендуемых для синтетического получения полиперманганитов различных металлов, приводит к образованию гидратированных соединений, которые могут быть рассматриваемы и как сложные окислы и как полиперманганиты, т. е. соли, производные от двуокиси марганца как кислотного ангидрида.

Физико-химическое исследование синтезированных полиперманганитов различных металлов, а также изучение их поведения при кипячении с водой и с разбавленными кислотами показало, что наиболее устойчивым из изученных соединений является гидратированный синтетический криптомелан. В чистом виде он может быть получен восстановлением растворов перманганата калия различными восстановителями, например перекисью водорода, водородом, щавелевой кислотой, метиловым спиртом и др. Он получается также после выщелачивания водой осадка от прокалывания перманганата калия. Растворы, получаемые в результате такой обработки, при стоянии на воздухе также выделяют криптомелан.

Получаемые при синтезах препараты криптомелана обычно аморфны и содержат переменные количества калия, марганца, низшей степени валентности, и воды. При постепенном нагревании до $450-500^\circ$ происходит непрерывная потеря воды с образованием кристаллических соединений общей формулы $n\text{MnO}_2 \cdot (K_2, \text{Mn})\text{O}$, где содержание калия и двухвалентного марганца может быть переменным, в зависимости от условий синтеза, а значение n в частном случае для препаратов, полученных нами восстановлением растворов перманганата калия перекисью водорода и прогретых при 580° , получилось равным 10.

Процесс кристаллизации сопровождается резко выраженным на термограмме экзотермическим эффектом.

Получающийся после кристаллизации безводный криптомелан обладает решеткой и термограммой природного минерала криптомелана, поэтому все полиперманганиты, которые дают термограммы, аналогичные термограмме криптомелана, мы предлагаем называть полиперманганитами криптомеланового типа.

Из сказанного следует, что препараты, синтезированные восстановлением растворов перманганата калия или его термическим разложением, принимавшиеся различными авторами за α -модификацию двуокиси, представляют собой гидратированный криптомелан. При нагревании он непрерывно теряет воду и кристаллизуется около 450° . Образовавшийся в результате кристаллизации безводный криптомелан устойчив при нагревании вплоть до $750-800^\circ$, между тем как β - и γ -модификации MnO_2 при нагревании разлагаются уже при $500-550^\circ$.

При кипячении с водой чистые препараты синтетического криптомелана устойчивы и гидролитически не разлагаются. В процессе кипячения происходит постепенное «старение» препаратов; при этом наблюдается появление на рентгенограммах размытых линий, приписывавшихся ранее α -модификации двуокиси. При исследовании под микроскопом

таких подвергнутых искусственному старению препаратов замечается появление кристаллических образований неправильной формы. На термограммах препаратов, обработанных кипящей водой, замечается явное уменьшение площади экзотермического эффекта, отвечающего кристаллизации.

При обработке криптомеланов растворами разбавленных кислот (азотной, соляной) происходит частичное разрушение полиперманганита с образованием γ -модификации двуокиси марганца, количество которой зависит от концентрации применяемой кислоты, продолжительности и температуры обработки. Процесс такого перехода криптомелана в двуокись может быть прослежен термографически.

Термограмма образующейся при обработке γ - MnO_2 с ее экзотермическим эффектом перехода γ - MnO_2 в β - MnO_2 при $\sim 325^\circ$ и эндотермическими пиролюзитовым при $\sim 530^\circ$ и β -курнакитовым при $\sim 940^\circ$ эффектами налагается на термограмму оставшегося неразложенным криптомелана с его экзотермическим эффектом кристаллизации при $\sim 450^\circ$ и эндотермическим перманганитовым эффектом разложения при $\sim 850^\circ$.

По мере возрастания продолжительности обработки, температуры и концентрации кислоты количество образующейся γ - MnO_2 постепенно возрастает, и эндотермический пиролюзитовый эффект разложения образовавшейся двуокиси накладывается на экзотермический перманганитовый эффект кристаллизации, давая, в зависимости от количественного соотношения фаз, или экзотермический эффект (если преобладает оставшийся неразложенным в образце перманганит), или эндотермический (если преобладает двуокись). Уже после непродолжительной обработки кислотой на термограммах появляется β -курнакитовый эффект разложения трехокиси при температуре около 970° , получившейся в результате диссоциации двуокиси, и, таким образом, на термограммах мы наблюдаем одновременно перманганитовый и β -курнакитовый эффекты. По мере увеличения количества образовавшейся γ -модификации двуокиси площадь перманганитового эффекта около 900° постепенно уменьшается, а площадь β -курнакитового возрастает, и, наконец, при полном разложении полиперманганита эндотермический перманганитовый эффект полностью исчезает.

Таким образом, термический анализ позволяет следить за ходом процесса разложения перманганита при обработке его кислотой и образования γ - MnO_2 , получающейся в результате такого разложения.

Указанным поведением синтетического криптомелана при нагревании его с кислотами легко объясняются те явления, которые наблюдались некоторыми авторами при изучении полиперманганитов. В частности, Фейткнехт и Марти [56] утверждают, что при нагревании с разбавленной азотной кислотой высокоокисленные полиперманганиты (состава $MnO_{1,85}$) всегда дают α -модификацию двуокиси (т. е., по нашим данным, криптомелан), а менее окисленные (состава $MnO_{1,89}$ — $MnO_{1,90}$) дают γ -модификацию. На самом деле при обработке в более жестких условиях происходит частичное или полное разложение криптомелана с образованием γ - MnO_2 , а в более мягких условиях наблюдается образование как криптомелана (в случае неполного разложения исходного материала), так и γ - MnO_2 (в результате полного его разложения).

Однаково ведут себя также некоторые полиперманганиты, содержащие в своем составе другие металлы. Одни из них, например содержащие алюминий и кальций, по своей прочности не уступают синтетическому криптомелану. Другие же, как, например, содержащие никель и кобальт, менее прочны. Уже при кипячении с водой происходит их частичное разложение с образованием γ -модификации двуокиси. Еще более легко они разлагаются при обработке кислотами. Термически они также менее устойчивы и начинают частично разлагаться уже при 500° .

Особое место по своей физико-химической природе занимает полиперманганит, содержащий цинк.

Как нами показано, металлы, входящие в состав полиперманганитов, могут быть замещены другими металлами. В частности, калий может быть замощен натрием, барий калием и др.

Проведенное изучение физико-химической природы и свойств полиперманганитов позволило легко объяснить природу и свойства препаратов, получающихся после применения различных методов синтеза, рекомендуемых в литературе для получения так называемой α -модификации двуокиси марганца.

В. ВЫВОДЫ

Проведены синтез и физико-химическое изучение сложных соединений, содержащих наряду с четырехвалентным марганцем марганец высшей валентности, а также посторонние металлы (калий, барий и др.). Эти соединения, являясь сложными окислами, с химической точки зрения могут быть рассматриваемы как соединения, производные от двуокиси марганца как кислотного ангидрида. Они называются нами перманганитами — (производными от марганцоватистой кислоты $MnO_2 \cdot nH_2O$) и полиперманганитами (производными от полимарганцоватистых кислот $lMnO_2 \cdot nH_2O$).

Слабокислотные свойства марганцоватистой кислоты проявляются в ее склонности к образованию полиперманганитов общей формулы $(R, Mn)O \cdot lMnO_2 \cdot mH_2O$, где $R=K, Na, Ba, Ca, Pb$ и др. Они могут быть синтезированы сухим и мокрым путем. Сухим путем они получают термическим разложением манганатов или перманганатов различных металлов или их смесей с другими солями и последующей обработкой полученных осадков водой. При синтезе мокрым путем они образуются в том случае, когда двуокись марганца в известных условиях выпадает из растворов, содержащих соли различных металлов (при реакциях окисления или восстановления). В частности, соединение, содержащее в своем составе калий — гидратированный криптомелан, идентичный так называемой α -модификации MnO_2 , образуется в чистом виде во всех случаях восстановления растворов перманганата калия различными восстановителями, например, перекисью водорода, водородом, щавелевой кислотой и др., а также при выщелачивании водой осадка от прокаливания перманганата калия. Соотношение между калием и марганцем высшей валентности в синтезированных таким образом препаратах переменено. Так как образование криптомелана происходит также и при простом взаимодействии гидратированной двуокиси марганца с калиевыми солями, то он получается обычно в качестве примеси к различным модификациям двуокиси марганца, когда образование последних имеет место в присутствии калиевых солей. Поэтому во многих случаях рекомендуемые в литературе методы синтеза двуокиси марганца на самом деле приводят к образованию смесей полиперманганитов с двуокисью.

Полиперманганиты характеризуются наличием на их термограммах типичных эффектов. Помимо эффекта удаления воды на них имеется экзотермический эффект, отвечающий кристаллизации, за которым следует эндотермический перманганитовый эффект разложения полиперманганита. Колебания в температурах, при которых наблюдаются эти эффекты, зависят от природы исходного вещества (природы постороннего металла). Наличие перманганитового эффекта на термограммах есть характерный признак для распознавания присутствия полиперманганитов в смесях с двуокисью. В частности, на дифференциальной термограмме гидратиро-

ванного криптомелана имеются эффекты: эндотермический (при 100—200°), отвечающий удалению воды, экзотермический (при 400—500°), отвечающий кристаллизации, и перманганитовый (при 900—950°), отвечающий разложению криптомелана. После нагревания при 580° гидратированный криптомелан дал тетрагональную пространственно центрированную решетку с параметрами: $a = 9,83\text{Å}$, $c = 2,898\text{Å}$ и $c/a = 0,295$, тождественную с решеткой природного криптомелана.

Изучение диаграмм состав — температура показывает, что разложение криптомелана в равновесных условиях происходит при значительно более высокой температуре (при 750—850°), чем разложение β - и γ -модификаций MnO_2 , и идет с выделением кислорода и образованием не β -курнакита, а нового кристаллического соединения с типичной для него решеткой.

Помимо полиперманганитов калия получены перманганиты других металлов (натрия, бария, кальция, свинца и др.). Эти полиперманганиты входят в состав природных псиломеланов (см. ниже, гл. XIX, стр. 329).

ХV. О ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЙ ПРИРОДЕ КИСЛОРОДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ МАРГАНЦА, ПОЛУЧАЕМЫХ В РЕЗУЛЬТАТЕ ПРИМЕНЕНИЯ МЕТОДОВ СИНТЕЗА, РЕКОМЕНДУЕМЫХ В ЛИТЕРАТУРЕ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ДВУОКСИ МАРГАНЦА

А. ОБЩИЙ ОБЗОР

При восстановлении растворов перманганата калия перекисью водорода, шавелевой кислотой, водородом, метиловым спиртом и другими восстановителями мы неизменно получали криптомелан, который, как мы показали, является не модификацией двуокиси марганца, а гидратированным сложным окислом или полиперманганитом, содержащим в своем составе калий. Далее, в поисках α -модификации MnO_2 нами были синтезированы и подробно исследованы препараты, полученные окислением солей закиси марганца перманганатом калия в присутствии солей посторонних металлов. В этом случае мы тоже получали, как показали приведенные выше данные, полиперманганиты или их смеси с двуокисью. Это были полиперманганиты всех металлов, соли которых присутствовали в исходных растворах. Рентгенограммы свежееосажденных полиперманганитов, высушенных при 100° , обычно показывают, что все они аморфны. Рентгенограммы образцов криптомелана, длительное время подвергавшихся кипячению с водой, давали размытые линии начавшего кристаллизоваться криптомелана, совпадающие с линиями, приводимыми в литературе для α -модификации MnO_2 . Тогда мы задались специальной целью получить и исследовать все указываемые в литературе модификации двуокиси. Для этого мы приготовили целую серию препаратов всеми приводимыми в литературе методами, рекомендованными как для синтеза α -модификации, так и для синтеза всех других модификаций двуокиси и в том числе и препаратов β - и γ -модификаций.

Все полученные в результате этого препараты помимо химического анализа были исследованы термографически, а для некоторых из них были изучены также изотермы диссоциации, диаграммы состав — температура и рентгенограммы.

Для решения вопроса о физико-химической природе и об устойчивости полученных препаратов некоторые из них подвергались, как и полиперманганаты, длительному кипячению с водой, а также с разбавленными азотной и соляной кислотами и затем были исследованы термографически.

Результаты, полученные после такого изучения, полностью согласуются друг с другом и показывают, что образовавшиеся в различных условиях препараты в сравнительно редких случаях отвечают чистым препаратам γ - и β -модификаций MnO_2 или криптомелана. В большинстве случаев они представляют собой смеси последнего с одной из модификаций MnO_2 .

Таким образом, α - MnO_2 , принимавшаяся многими авторами за отдельную модификацию двуокиси, в действительности отвечает криптомелану. Существование же особой α - MnO_2 , отличной от криптомелана, как показано нами выше, исключено.

Перейдем к рассмотрению природы препаратов, получаемых в результате применения различных методов, даваемых в литературе для синтеза различных модификаций двуокиси.

Выше нами была приведена классификация методов получения двуокиси марганца сухим и мокрым путем. Методы получения мокрым путем могут быть в свою очередь разделены на две большие группы: а) окисление соединений марганца низшей валентности и б) восстановление соединений марганца высшей валентности, в том числе разложение манганатов и перманганатов кислотами. Перейдем к описанию препаратов, полученных этими, еще не рассмотренными нами методами, и сопоставим наши данные с имеющимися в литературе.

Б. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

1. Препараты, полученные окислением солей закиси марганца

Рассмотрим сначала результаты, полученные после физико-химического изучения препаратов, приготовленных окислением в различных условиях солей закиси марганца персульфатами аммония и калия, перманганатом калия и хлорноватокислым калием.

а) *Окисление персульфатами.* В табл. 36 приведены данные химического анализа и физико-химического изучения таких препаратов. Гидратированная двуокись марганца может быть получена окислением раствора сернокислой соли закиси марганца персульфатом аммония. По данным Дюбуа [86], этот метод дает α - MnO_2 , начинающую терять активный кислород уже при 250° , и при 500° , по его мнению, необратимо превращающуюся в β - MnO_2 .

По Глемзеру [206] при этом получается γ - MnO_2 , превращающаяся при нагревании до 420° в β - MnO_2 . Нами этим методом был приготовлен препарат 1/5 (табл. 36), состав которого отвечал $MnO_{1,97}$, а рентгенограмма дала размытые линии так называемой α - MnO_2 . На термограмме 1—1 этого препарата, представленной на фиг. 81, за небольшим экзотермическим эффектом с максимумом при 360° , отвечающим превращению γ - MnO_2 в β - MnO_2 , имеются помимо типичных пиролюзитового (при 435 — 555°), β -курнакитового при 987 — 1035° и гаусманитового при 1225 — 1245° эффектов еще перелом в области начала пиролюзитового эффекта при 532° и небольшой эндотермический эффект при 852 — 893° .

Как наблюдаемый здесь перелом, так и имеющийся дополнительный эффект отвечают примеси в образце полиперманганита аммония и марганца. Первый из них отвечает наложению эффекта кристаллизации полиперманганита на пиролюзитовый эффект, а второй — перманганитовому эффекту его разложения. На рентгенограмме были установлены размытые линии перманганита, совпадающие с линиями для так называемой α - MnO_2 , между тем как γ - MnO_2 , присутствовавшая в препарате в преобладающем количестве (как видно из соотношения площадей эффектов на термограмме), ввиду аморфности не дала линий на рентгенограмме.

При синтезе следующего препарата 2/1 в качестве окислителя вместо персульфата аммония был применен персульфат калия.

Полученный препарат состава $MnO_{1,94}$, содержащий 2,47% K_2O , дал термограмму 2—2 (фиг. 81). Рассмотрение термических эффектов

Условия синтеза и результаты исследования препаратов, полученных после применения различных методов синтеза

№ п/п	№ препарата	Способ получения и обработки	Атомы кислорода на 1 атом марганца	Химический состав, %				Фазовый состав		Примечание
				MnO ₂	MnO	K ₂ O	H ₂ O	по термическому анализу	по рентгено-анализу	
1	1/5	К 1 л 5%-ного раствора сернокислой соли закиси марганца, содержащему 50 мл 2 н. азотной кислоты, нагретому до кипения, постепенно добавлено 225 г персульфата аммония. Осадок отмыт и высушен при 60°	1,97	91,65	2,34	—	—	γ-MnO ₂ + перманганит (мало)	Перманганит	Линии на рентгенограмме размыты
2	2/1	Аналогично препарату 1/5, но осаждение произведено добавлением персульфата калия. Осадок отмыт и высушен при 60°	1,94	88,07	5,11	2,47	6,35	MnO ₂ + криптомедан	Криптомедан	—
3	3/4в	После 40-часового выщелачивания препарата 2/1 с водой. Осадок высушен при 100°	1,95	90,13	3,88	—	—	γ-MnO ₂ + криптомедан	—	—
4	4/1к	После 5-часового нагревания препарата 2/1 с 2 н. азотной кислотой. Осадок отмыт и высушен при 100°	1,97	87,80	2,19	—	—	MnO ₂ + криптомедан	—	—
5	5/2	К раствору 36 г сернокислой соли закиси марганца, содержащему 24 г азотной кислоты калия в 2,5 л воды, нагретому до кипения, при помешивании постепенно добавляли 2%-ный раствор перманганата калия до слабо-розового окрашивания. Осадок отмыт и высушен при 100°	1,96	81,77	2,81	1,73	13,69	γ-MnO ₂ + криптомедан	Криптомедан	Линии на рентгенограмме размыты
6	6/2к	После 5-часового нагревания препарата 5/2 с 2 н. азотной кислотой. Осадок отмыт и высушен при 100°	1,97	90,73	2,35	—	—	γ-MnO ₂ + криптомедан	—	—
7	7/11	К 1 л 5%-ного раствора хлористого марганца добавлено 10 мл ледяной уксусной кислоты. К раствору, нагретому до 75°, постепенно добавляли раствор перманганата калия до появления розового окрашивания. Осадок отмыт и высушен при 100°	1,97	88,50	1,84	—	—	γ-MnO ₂ + криптомедан	—	—
8	8/11к	После 5-часового нагревания препарата 7/11 с 2 н. азотной кислотой. Осадок отмыт и высушен при 100°	1,99	92,80	0,76	—	—	γ-MnO ₂ + криптомедан	—	—

Таблица 36 (продолжение)

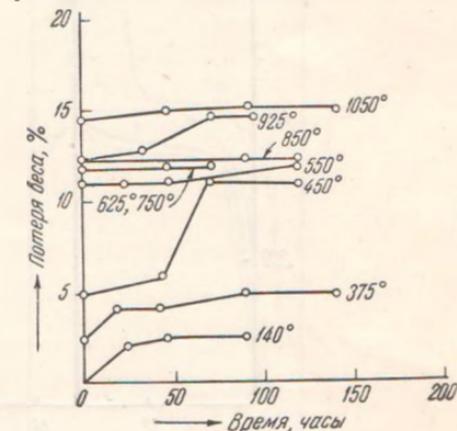
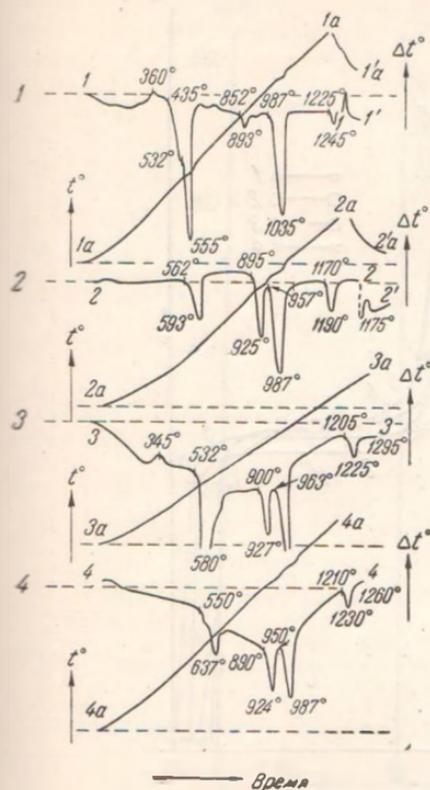
№ п/п	№ препарата	Способ получения и обработки	Атомная масса	Химический состав, %				Основной состав		Примечание
				MnO ₂	MnO	K ₂ O	H ₂ O	по термическому анализу	по рентгено-анализу	
9	9/79	К 2 л 5%-ного раствора перманганата калия, нагретого до 75° и течение 45 мин., постепенно, до розового окрашивания, добавлен при энергичном помешивании 5%-ный, нагретый до 75° раствор сернистой соли закиси марганца. Осадок отмыт и высушен при 60°	1,95	77,64	3,12	—	—	Криптомелан + MnO ₂	—	—
10	10/80	Аналогично препарату 9/79, но растворы сливали в обратном порядке	1,97	86,68	2,46	—	—	MnO ₂ + криптомелан	—	—
11	11/6	К раствору сернистой соли закиси марганца в азотной кислоте 1:1 при энергичном помешивании добавлено вкислительное количество порошкообразного перманганата калия. Осадок отмыт и высушен при 100°	1,95	80,73	3,47	—	—	γ-MnO ₂ + криптомелан + примесь	Криптомелан	Линия рентгенограммы размыта
12	12/6к	После 5-часового нагревания препарата 11/6 с 2 н. азотной кислотой; осадок отмыт	1,99	88,06	0,37	—	11,57	γ-MnO ₂ + криптомелан	То же	То же
13	13/6а	В высушен при 100° Аналогично препарату 11/6, но окисление вели не порошкообразным перманганатом калия, а его насыщенным раствором. Осадок отмыт и высушен при 100°	1,96	81,86	2,79	—	—	MnO ₂ + криптомелан + примесь	—	—
14	14/45	К 150 мл насыщенного раствора азотнокислого марганца + 20 мл конц. HNO ₃ и 150 мл воды при кипении добавлено постепенно 15 г хлорноватокислого ка-	1,99	99,47	0,27	—	—	γ-MnO ₂ + криптомелан	—	—
15	15/63	β-курвацит (β-Mn ₂ O ₃) состава MnO _{1,48} , полученный прокаливанием природного пиролювита 6/18 (см. табл. 18) при 665°, обработан при нагревании азотной кислотой с постепенным добавлением хлорноватокислого калия	1,99	88,80	0,73	—	—	γ-MnO ₂ + криптомелан (очень мало)	—	—

термограммы указывает на наличие в препарате смеси двуокиси марганца и криptomелана, принимавшегося ранее за α - MnO_2 . Эндотермический эффект при $895-925^\circ$ является перманганитовым, т. е. отвечает диссоциации криptomелана, а эффект при $957-987^\circ$ — диссоциации β -курнакита.

Термограмма 3—3 (фиг. 81) отвечает препарату 3/1в, полученному после 40-часового кипячения с водой предыдущего препарата 2/1. Как следует из рассмотрения термических эффектов, имеющихся на его термограмме, этот препарат должен быть рассматриваем как смесь тех же фаз:

γ - MnO_2 и криptomелана. На термограмме вследствие относительного преобладания двуокиси экзотермический эффект кристаллизации криptomелана отсутствует, но имеется перманганитовый эффект его разложения при $900-927^\circ$. Экзотермический эффект на кривой при 345° отвечает превращению γ - MnO_2 в β - MnO_2 .

Препарат 4/1к, полученный после 5-часовой обработки при нагревании с 2 н. азотной кислотой того же препарата 2/1, дал термограмму 4—4



Фиг. 81. Термограммы препаратов, полученных окислением растворов солей закиси марганца персульфатами аммония и калия и продуктов обработки их кипячением с водой и азотной кислотой

1 — препарат 1/5, окислением персульфатом аммония; 2 — препарат 2/1, окислением персульфатом калия; 3 — препарат 3/1в, после кипячения препарата 2/1 с водой; 4 — препарат 4/1к, после кипячения препарата 2/1 с азотной кислотой

Фиг. 82. Изотермы препарата 1/5, полученного окислением соли закиси марганца персульфатом аммония

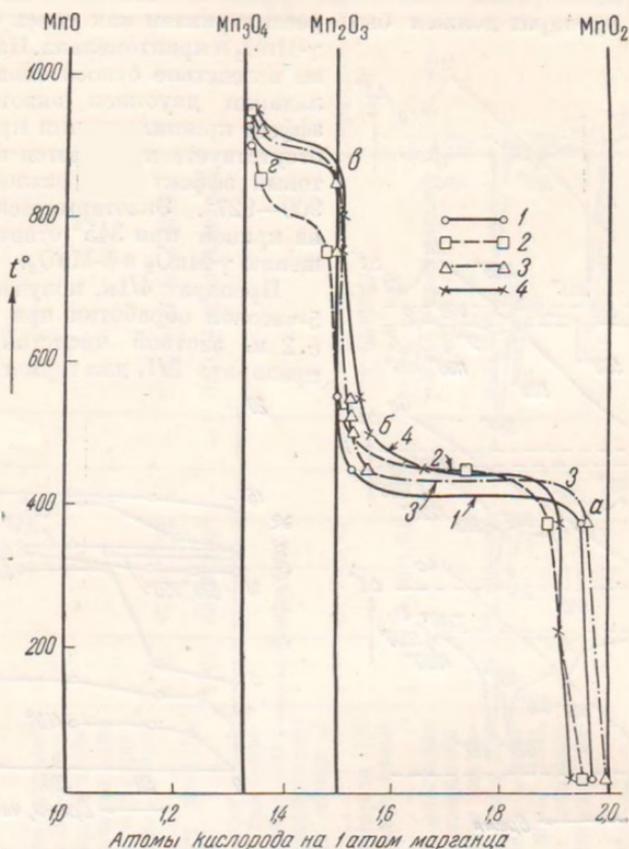
с теми же эффектами, что и у начального препарата.

Сопоставление площадей перманганитовых эффектов на термограммах препаратов 1/5 и 2/1 показывает, что количество подшерманганита, образовавшегося при синтезе, значительно больше в препарате 2/1, полученном при применении в качестве окислителя персульфата калия, чем в препарате 1/5, полученном при окислении персульфатом аммония. Это полностью подтверждается сопоставлением диаграмм состав—температура для обоих образцов, представленных кривыми 1 на фиг. 83 и 84.

Изотермы диссоциации для препарата 1/5 представлены на фиг. 82. По расположению сгущений изотерм при $140-375^\circ$, $450-850^\circ$ и $925-$

1050° и интервалов диссоциации при 400—450° и 850—925° образец в общем аналогичен препаратам гидратированной двуокиси марганца, например образцу электролитической двуокиси 1/211, изотермы диссоциации которого были приведены на фиг. 54.

На фиг. 83 представлена диаграмма состав— температура T для препарата 1/5 и для синтетических препаратов, аналогичных ему по своей физико-



Фиг. 83. Диаграммы состав — температура препаратов, синтезированных различными методами

1 — препарат 1/5 (табл. 36); 2 — препарат 11/6 (табл. 36); 3 — препарат 11/6 (табл. 39); 4 — препарат 2/19 (табл. 39).

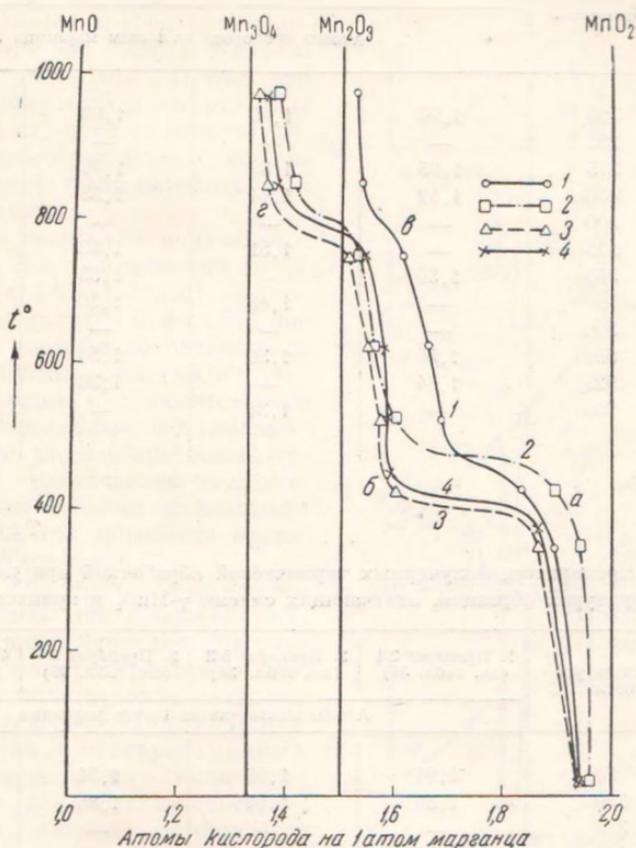
химической природе. Соответствующие числовые данные приведены в табл. 37. На кривой 1, как и на аналогичных кривых для чистых препаратов двуокиси марганца (см. кривые 1, 2 и 3 фиг. 56), имеются два разрыва $a-b$ и $\epsilon-g$, отвечающие диссоциации двуокиси с образованием β -курнакита и диссоциации получившегося β -курнакита.

Таким образом, диаграмма состав — температура этого препарата подтверждает наш вывод, что препарат этот представлял собой в основном двуокись марганца.

В табл. 38 приведены данные по исследованию диаграммы состав — температура для препарата 2/1. Графически они представлены на фиг. 84. Препарат 2/1 содержит, как показывает термический анализ

(см. кривую 2—2 фиг. 81), значительные количества криptomелана. Это полностью подтверждается рассмотрением хода диаграммы 1 (фиг. 84), по своему положению занимающей среднее место между аналогичными кривыми для чистых препаратов двуокиси (фиг. 56) и полиперманганитов (фиг. 65).

Рентгенограмма препарата 3/1в (табл. 36), полученного после 40-часового кипячения препарата 2/1 и высушенного при 100° , дает лишь



Фиг. 84. Диаграммы состав — температура препаратов, синтезированных различными методами

1 — препарат 2/1 (табл. 36); 2 — препарат 5/2 (табл. 36); 3 — препарат 1/4 (табл. 39); 4 — препарат 5/7 (табл. 39)

размытые линии криptomелана. Линии второго компонента, т. е. двуокиси марганца, вследствие его аморфности на рентгенограмме отсутствуют.

Друкер и Хьюгер [185], выполнившие обширную работу по изучению упругости диссоциации двуокиси марганца, провели большинство своих опытов на препаратах, полученных окислением солей закиси марганца персульфатом калия, причем содержание воды и примеси солей калия, по данным авторов, доходило до 8,6%. Авторы полагают, что калий, не удалявшийся из препаратов промыванием, адсорбирован осадком в виде K_2SO_4 и является примесью, не могущей оказать влияния на результаты тензиметрических определений. Как следует из изложенного выше

Состав препаратов, полученных термической обработкой при различных температурах образцов, отвечающих смесям γ - MnO_2 и перманганита

№ п/п	Температура обработки, °С	1. Препарат 1/5 (см. табл. 36)	2. Препарат 11/6 (см. табл. 36)	3. Препарат 11/8 (см. табл. 39)	4. Препарат 2/19 (см. табл. 39)
		Атомы кислорода на 1 атом марганца			
1	20	1,97	1,95	1,99	1,93
2	225	—	—	—	1,91
3	375	1,95	1,89	1,96	1,91
4	450	1,52	1,74	1,53	1,66
5	500	—	—	—	1,56
6	525	—	1,51	1,52	—
7	550	1,50	—	1,53	1,54
8	750	—	1,48	1,50	1,51
9	800	—	—	—	1,51
10	850	1,50	1,36	1,50	1,50
11	925	1,34	—	1,36	—
12	950	—	1,34	—	1,35

Таблица 38

Состав препаратов, полученных термической обработкой при различных температурах образцов, отвечающих смесям γ - MnO_2 и криптомелана

№ п/п	Температура обработки, °С	1. Препарат 2/1 (см. табл. 36)	2. Препарат 5/2 (см. табл. 36)	3. Препарат 1/4 (см. табл. 39)	4. Препарат 5/7 (см. табл. 39)
		Атомы кислорода на 1 атом марганца			
1	20	1,94	1,96	1,94	1,94
2	350	1,89	1,94	1,86	—
3	375	—	—	—	1,86
4	425	1,83	1,89	1,60	—
5	450	—	—	—	1,59
6	525	1,68	1,62	1,57	1,58
7	625	1,66	1,56	1,55	1,58
8	750	1,61	1,53	1,51	1,54
9	850	1,53	1,41	1,36	1,38
10	975	1,52	1,38	1,34	1,36

материала, эти препараты на самом деле представляли собой не двуокись марганца, а ее смеси с криптомеланом, характер диссоциации последнего, как ясно из рассмотрения термограммы и диаграммы состав — температура, резко отличается от характера диссоциации модификаций двуокиси марганца.

б) Окисление перманганатом калия. Препарат 5/2 (табл. 36) был синтезирован окислением раствора сернокислой соли закиси марганца раство-

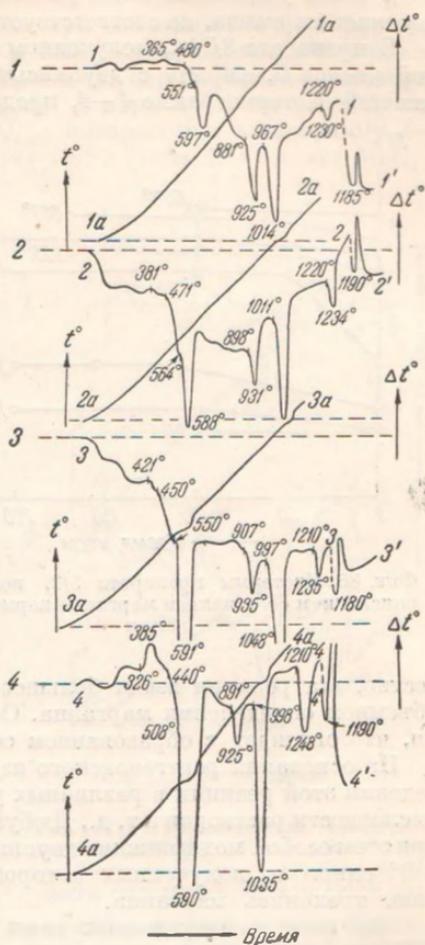
ром перманганата калия в присутствии азотнокислого калия. Аналогичный метод применен Глемзером [206] при синтезе одного из исследованных им препаратов, для которого им было установлено наличие решетки γ -модификации двуокиси марганца. Его термограмма 1—1, представленная на фиг. 85, отвечает смеси γ -модификации двуокиси и криптомелана, так как на ней имеются два типичных для такой смеси эффекта: перманганитовый при 881—925° и β -курнакитовый при 967—1014°. О том, что двуокись присутствует здесь в виде γ -модификации, свидетельствует небольшой экзотермический эффект при 365°, отвечающий переходу ее в β -модификацию.

5-часовое нагревание полученного препарата с 2 н. азотной кислотой дало препарат 6/2к (табл. 36), на термограмме которого (2—2, фиг. 85), полученной в совершенно одинаковых условиях с предыдущей, видно увеличение площади диролюзитового и β -курнакитового эффектов и уменьшение площади перманганитового. Это объясняется увеличением содержания двуокиси за счет разложения криптомелана при обработке препарата азотной кислотой.

На фиг. 86 представлены изотермы диссоциации для препарата 5/2. На фиг. 84 кривая 2 отвечает диаграмме состав — температура того же препарата. Соответствующие числовые данные приведены в табл. 38. Вследствие наличия в препарате примеси довольно значительного количества криптомелана ход диаграммы состав — температура заметно отклоняется от хода для чистой двуокиси. По своему характеру она, однако, ближе к таковой для чистой MnO_2 (фиг. 56), чем рассмотренная выше кривая 1 на той же фиг. 84 для препарата 2/1.

Препарат 5/2, аналогично препарату 2/1, дал на рентгенограмме размытые линии одного только криптомелана. Двуокись в нем была в аморфном состоянии.

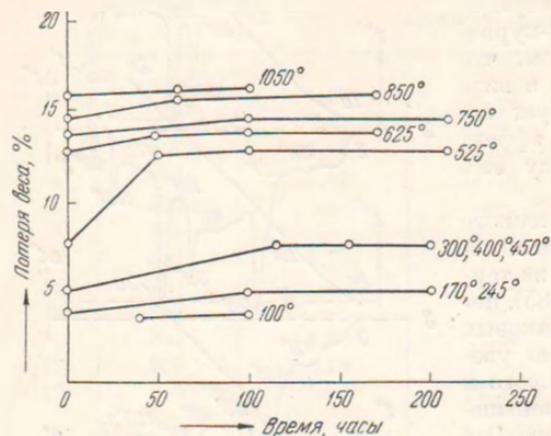
Следующий препарат 7/11 (табл. 36) был синтезирован окислением хлористого марганца в уксуснокислом растворе перманганатом калия. В конце осаждения нами наблюдалось выделение хлора. Полученный препарат состава $MnO_{1,97}$ дал термограмму 3—3 (фиг. 85), указывающую на наличие в препарате наряду с γ - MnO_2 (экзотермический эффект при 421°) некоторого сравнительно небольшого



Фиг. 85. Термограммы препаратов, полученных окислением растворов солей закиси марганца перманганатом калия 1' — препарат 5/2, окисленным нейтрального сернокислого раствора в присутствии азотнокислого калия; 2 — препарат 6/2к — препарат 5/2, после обработки азотной кислотой; 3 — препарат 7/11, окисленным уксуснокислого раствора хлористого марганца; 4 — препарат 8/11к — препарат 7/11, после обработки азотной кислотой

количества криптомелана. О последнем свидетельствуют перелом при 550° в области пиролюзитового эффекта и наличие перманганитового эффекта при $907-935^\circ$. Таким образом, утверждение Христенсена [68], что в указанных выше условиях выпадает чистая гидратированная двуокись марганца, не соответствует действительности.

В препарате 8/11к, полученном после обработки препарата 7/11 азотной кислотой, наряду с двуокисью все еще присутствует криптомелан, дающий на термограмме 4—4, представленной на фиг. 85, типичный перманганитовый эффект при $891-925^\circ$.



Фиг. 86. Изотермы препарата 5/2, полученного окислением соли закиси марганца перманганатом калия

Взаимодействие растворов перманганата калия с растворами солей закиси марганца, в зависимости от различных условий, подробно изучалось многими авторами. Как известно, эта реакция имеет большое значение в аналитической химии при объемном определении марганца. Обычно считают, как мы уже указывали, что она идет с образованием осадка двуокиси марганца.

На основании рентгеновского изучения осадков, получаемых при проведении этой реакции в различных условиях концентрации, температуры, кислотности растворов и т. д., Дюбуа [86] пришел к выводу об образовании при этом особой модификации двуокиси марганца $\alpha\text{-MnO}_2$. Нагревание при 650° одного из полученных автором препаратов дало, по его утверждению, трехокись марганца.

Как ясно из полученных вами и приводимых ниже данных, Дюбуа [86] имел в своем распоряжении не чистую двуокись марганца, которую он обозначил как $\alpha\text{-MnO}_2$, а смесь аморфной двуокиси и криптомелана. Первая при нагревании до 650° дала $\beta\text{-Mn}_2\text{O}_3$, чем объясняется появление на рентгенограмме линий β -курнакта. Однако наряду с линиями последнего на рентгенограмме препарата после нагревания должны были сохраниться линии неразложившегося второго компонента — криптомелана, о наличии которых на рентгенограмме у Дюбуа нет указаний.

По Горге [172], если окисление соли закиси марганца вести таким образом, что раствор перманганата прибавлять в раствор соли закиси, то образуется не двуокись, а более бедный активным кислородом осадок состава $\text{MnO} \cdot 5\text{MnO}_2$ или Mn_6O_{11} .

Состав образующихся при этом осадков, получаемых в различных условиях осаждения, был исследован также Дюбуа [86]. Им было найдено, что при этом получается почти постоянный состав, отвечающий формуле около $\text{MnO}_{1.87}$. Один из осадков после нагревания при 100° дал типичную рентгенограмму, отличную от α - и β -модификаций, которую автор приписал

неизвестному промежуточному между MnO_2 и Mn_2O_3 окислу. Впоследствии аналогичная рентгенограмма была получена, как нами указывалось выше, для некоторых осадков Глемзером [206] и названа им γ -модификацией двуокиси.

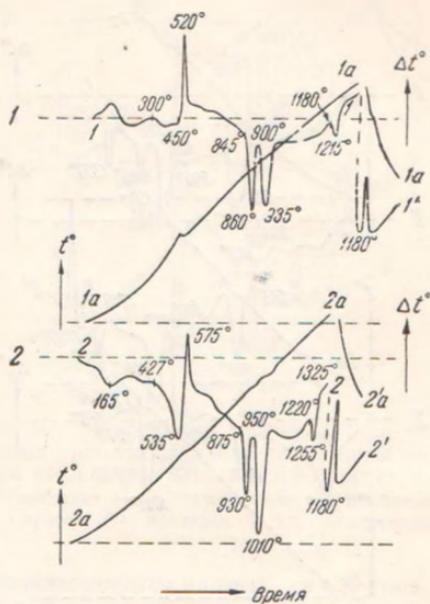
Нами были получены препараты как при вливании 5%-ного раствора сернокислой соли закиси марганца в 5%-ный раствор перманганата калия, нагретый до 75° , так и при приливании раствора перманганата калия к раствору сернокислой соли закиси марганца. В первом случае мы получили препарат 9/79 (табл. 36) состава $MnO_{1,85}$, который дал термограмму 1—1 (фиг. 87); во втором случае — препарат 10/80 (табл. 36) состава $MnO_{1,97}$, который дал термограмму 2—2 (фиг. 87). На обеих термограммах имеются аналогичные друг другу эффекты: экзотермические (при 450 — 520° и 535 — 575° соответственно), отвечающие кристаллизации криptomелана, за которыми следуют перманганитовый, β -курнакитовый и гаусманитовый эффекты, указывающие, что оба исследованных препарата были смесью двуокиси с криptomеланом.

Наличие на термограмме 2—2 препарата 10/80 пиролюзитового эффекта при 427 — 535° и сравнительно большая площадь β -курнакитового эффекта указывают, в соответствии с аналитическими данными (табл. 36), что препарат 10/80 имел в своем составе относительно большее содержание двуокиси.

В составе препарата 9/79 преобладает криptomелан, экзотермический эффект кристаллизации которого при 450 — 520° и эндотермический эффект разложения при 845 — 860° здесь преобладают.

Сопоставление термограмм, отвечающих препаратам 5/2 (кривая 1—1 фиг. 85), 9/79 (кривая 1—1 фиг. 87) и 10/80 (кривая 2—2 фиг. 87), показывает, что при синтезах с применением одних и тех же исходных материалов (в данном случае сернокислой соли закиси марганца и перманганата калия) в зависимости от условий могут быть получены препараты (в данном случае смеси двуокиси с криptomеланом) различного состава с различным соотношением компонентов в смеси. Таким образом, с изменением условий синтеза — концентрации растворов, порядка и скорости сливания растворов и др. — соотношения между количествами двуокиси и полиперманганита в получаемых осадках могут меняться. Об этом легко судить по изменению соотношения площадей эффектов, отвечающих отдельным компонентам на термограммах, полученных в строго стандартных условиях.

Проведенный термический анализ препаратов, полученных окислением сернокислой соли закиси марганца перманганатом калия, показы-

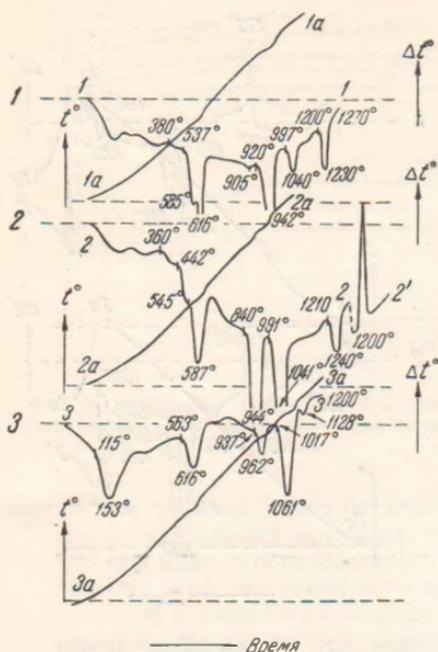


Фиг. 87. Термограммы препаратов, полученных при взаимодействии нейтральных растворов сернокислой соли закиси марганца и перманганата калия 1 — препарат 9/79; к раствору соли добавлялся раствор перманганата; 2 — препарат 10/80; сливание растворов было проведено в обратном порядке

вают, что в этом случае тоже получается не чистая двуокись марганца, а ее смесь с криptomеланом; следовательно, Горге [172], Дюбуа [86], Глемзер [206] и другие авторы, исследовавшие взаимодействие между перманганатом калия и солями закиси марганца, имели не чистые препараты двуокиси марганца, а ее смеси с криptomеланом.

Препарат 11/6 (табл. 36) получен окислением раствора серноислой соли закиси марганца в концентрированной азотной кислоте порошкообразным перманганатом калия. На термограмме 1—1 (фиг. 88) этого препарата помимо экзотермического эффекта при 380°, а также пиролюзитового

и β -курнакитового эффектов, указывающих на наличие в образце γ -модификации двуокиси марганца, имеется перелом при 585° (в области пиролюзитового эффекта) и перманганитовый эффект, отвечающие примеси криptomелана. Кроме того, есть еще небольшой эндотермический эффект

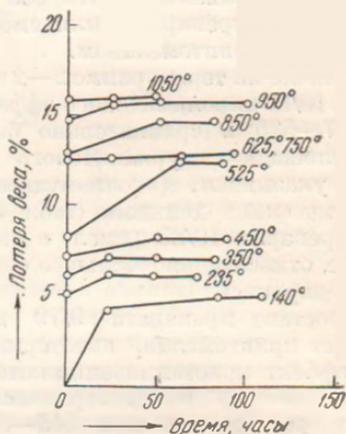


Фиг. 88. Термограммы препаратов, полученных окислением в кислотном растворе соли закиси марганца порошкообразным перманганатом и его насыщенным раствором

1 — препарат 11/6, окисленным порошкообразным перманганатом; 2 — препарат 12/6к — препарат 11/6, после нагревания с азотной кислотой; 3 — препарат 13/6а, окислением насыщенным раствором перманганата

состав — температура того же препарата — на фиг. 83 (кривая 2). Соответствующие числовые данные приведены в табл. 37.

Термограмма 2—2 (фиг. 88) отвечает препарату 12/6к (табл. 36) состава $MnO_{1,99}$, полученному из предыдущего препарата 11/6 нагреванием его с 2 н. азотной кислотой. Эта термограмма указывает на увеличение количества γ -модификации двуокиси в смеси с криptomеланом, как следует из значительного увеличения площади β -курнакитового эффекта при 991—1041°. Этого увеличения следовало ожидать в связи с разложением



Фиг. 89. Изотермы препарата 11/6, полученного окислением в кислотном растворе соли закиси марганца порошкообразным перманганатом

(перелом) при 905°, указывающий на наличие какого-то дополнительного превращения.

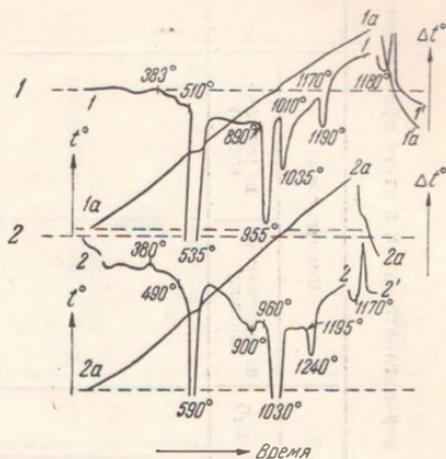
Изотермы для препарата 11/6 представлены на фиг. 89, а диаграмма состав — температура того же препарата — на фиг. 83 (кривая 2). Соответствующие числовые данные приведены в табл. 37.

криptomелана до двуокиси при обработке препарата азотной кислотой.

Термограмма 3—3 (фиг. 88) отвечает препарату 13/6а, приготовленному аналогично препарату 11/6, но с применением для окисления не порошка, а насыщенного раствора перманганата калия. Она вполне аналогична термограмме 2—2 препарата 12/6к, что указывает на тождественность их фазового состава, за исключением того, что последний препарат получился более водным, что видно из большой величины первого термического эффекта (при 115—153°), отвечающего удалению воды.

в) Окисление хлорноватокислым калием. Препарат 14/45 (табл. 36) приготовлен окислением раствора азотнокислого марганца, подкисленного азотной кислотой, хлорноватокислым калием. Он дал термограмму 1—1 (фиг. 90) с перманганитовым и β -курнакитовым эффектами при 890—955° и 1010—1035°, указывающими на наличие в образце смеси двуокиси марганца и криptomелана. Как мы видели выше, препарат 3/44, приготовленный аналогичным образом (табл. 24), но без добавления азотной кислоты, дал термограмму 3—3 (фиг. 53), свидетельствующую о наличии лишь одной γ -модификации двуокиси.

Вторая, представленная на фиг. 90 термограмма 2—2 отвечает препарату 15/63, полученному окислением азотной кислотой и хлорноватокислым калием осадка трехокиси марганца (β -курнакита). Имеющийся на термограмме экзотермический эффект при 380° указывает на наличие в препарате γ - MnO_2 , а небольшой перманганитовый эффект при 900° — на примесь криptomелана.



Фиг. 90. Термограммы препаратов, полученных окислением хлорноватокислым калием соли закиси марганца и β -курнакита. 1 — препарат 14/15, окисленным азотнокислой солью закиси; 2 — препарат 15/63, окисленным β - Mn_2O_3 .

2. Препараты, полученные из перманганата калия различными методами

В табл. 39 приведены данные о методах синтеза и результатах химического и физико-химического изучения ряда препаратов, полученных из перманганата калия различными методами, например: окислением с одновременным разложением (препараты 1/4 и 2/19), восстановлением метиловым спиртом и водородом (препараты 3/39 и 4/71) и разложением кислотами — серной (препараты 5/7 и 6/7в), азотной — в различных условиях (препараты от 7 до 13) и соляной (препараты 14/38). Термограммы этих препаратов приведены на фиг. 91, 92, 94.

Препараты 1/4 и 2/19 получены по так называемому американскому «стандартному» способу [173]. Сущность последнего заключается в том, что к тонкой суспензии сернокислой соли закиси марганца в 77%-вой серной кислоте прибавляют небольшими порциями порошок перманганата калия: при этом следят за тем, чтобы температура смеси не повышалась

Условия синтеза и результаты исследования препаратов, полученных из перманганата калия в итоге применения различных методов синтеза

№ п/п	№ препарата	Способ получения и обработки	Атомы кислорода на 1 атом марганца	Химический состав, %				Фазовый состав		Примечание
				MnO ₂	MnO	K ₂ O	H ₂ O	по термическому анализу	по рентгеноанализу	
1	1/4	К 75 г безводной сернистой соли закиси марганца добавлено 74 мл воды, а затем при перемешивании 337,5 г 77%-ной H ₂ SO ₄ . По охлаждению до 50° к смеси добавлено небольшими порциями эквивалентное количество порошкообразного перманганата калия, не давал повышаться температуре выше 75°. Через 10 мин. по охлаждению до 60° смесь влита тонкой струей при перемешивании в сосуд с 12,5 л воды (стандартный американский способ). Осадок отмыт и высушен при 100°	1,94	80,43	4,19	0,74	14,64	γ-MnO ₂ + криптомелан	Криптомелан	Линии на рентгенограмме размыты
2	2/10	Аналогично препарату 1/4, но смесь вливали в больший объем воды при более тщательном перемешивании	1,93	78,30	4,81	0,21	16,89 + криптомелан (мало)	—	—	—
3	3/39	К нагретому до 50° 5%-ному раствору перманганата калия постепенно добавляли метиловый спирт до обесцветивания раствора. Температура повысилась до 64°. Осадок отмыт и высушен при 100°	1,94	66,93	4,23	—	Криптомелан + MnO ₂	—	—	—

Таблица 39 (продолжение)

№ п/п	№ препарата	Способ получения и обработки	Атомы кис- лорода на 1 атом мар- ганца	Химический состав, %				Фазовый состав		Примечание
				MnO ₂	MnO	K ₂ O	H ₂ O	по термическому анализу	по рентгено- анализу	
4	4/71	К 2 л 5%-ного раствора перманганата калия добавлено 100 мл концентрированной азотной кислоты и при нагревании пропущен водород. Осадок отмыт и высушен при 100°	1,97	87,71	2,11	—	—	MnO ₂ + криптомелан + примесь	—	
5	5/7	К 150 г порошкообразного перманганата калия добавлено 650 г серной кислоты, уд. в. 1,685. По истечении 5 дней в прекращении выделения кислорода смесь влита в 5 л воды. Осадок отмыт и высушен при 100°	1,95	89,42	4,65	—	—	MnO ₂ + крип- томелан	Ливней вет	
6	6/7н	Аналогично препарату 5/7, после 40-часового кипячения препарата 5/7 с водой. Осадок высушен при 100°	1,94	91,49	4,89	—	—	γ-MnO ₂ + криптомелан	—	
7	7/64	К 5%-ному раствору перманганата калия, нагретому до 75°, постепенно добавляли азотную кислоту (1 : 4). Происходило выделение осадка и газообразного хлорода. Добавление азотной кислоты закончено при сильно окрашенном растворе. Осадок отмыт и высушен при 100°	1,96	79,74	2,71	1,97	15,58	Криптомелан + MnO ₂	—	

№ п/п	№ пробы	Способ получения и обработки	Атомная масса по данным I атом таблица	Химический состав, %				Фазовый состав		Примечание
				MnO ₂	MnO	K ₂ O	H ₂ O	по термическому анализу	по рентгено-анализу	
8	8/64a	Осадок, выпавший при дальнейшем стоянии фильтрата от пропарата 7/64	4,96	2,89	—	—	Криптомелан + MnO ₂	—		
9	9/64в	После 10-часового кипячения пропарата 7/64 с водой	1,97	2,32	2,35	3,57	γ-MnO ₂ + криптомелан	—		
10	10/65	K 5%-ному раствору перманганата калия, нагретому до 75°, добавляли постепенно раствор азотной кислоты (1:1) до слабо-розового цвета раствора. Осадок отмыт и высушен на воздухе	1,97	2,18	—	—	MnO ₂ + криптомелан	—		
11	11/8	Тонкий порошок 200 г перманганата калия всыпали небольшими порциями при перемешивании и охлаждении в 2 л концентрированной азотной кислоты. Осадок отмыт и высушен при 60°	1,97	4,97	—	—	γ-MnO ₂ + криптомелан (очень мало)	—		
12	12/51	K 600 мл 5%-ного раствора перманганата калия дообвлено 25 мл концентрированной азотной кислоты. Раствор в течение 15 час. нагревали в автоклаве в атмосфере кислорода при 250° и максимальном давлении 250 атм. Осадок промывают и высушен при 100°	1,97	2,30	—	—	β-MnO ₂ + криптомелан + β-MnO ₂ + криптомелан	—	Черно-бурый порошок; под микроскопом темные чешуйчато-зернистые агрегаты, просвечивающиеся по краям желто-зеленым цветом	

№ п/п	№ препарата	Способ получения и обработки	Атомы кислорода на 1 атом марганца	Химический состав, %				Фазовый состав		Примечание
				MnO ₂	MnO	K ₂ O	H ₂ O	по термическому анализу	по рентгено-анализу	
13	13/53	K 500 мл насыщенного раствора с твердым порошком перманганата калия на дне добавлено 25 мл концентрированной азотной кислоты. Раствор в течение 12 час. нагревали в автоклаве в атмосфере кислорода при 200° и максимальном давлении 250 атм. Осадок макроскопически состоит из двух фаз: блестящего кристаллического порошка и образований в форме игольчатых осадков диаметром до 3 мм. Осадок отмыт и высушен при 100°	1,93	91,49	5,41	—	β-MnO ₂ + криптометан + примесь	β-MnO ₂	При взбалтывании с водой часть осадка хлопьевидная, часть кристаллическая с шелковистым отливом. Последний по микроскопом состоит из длинных темных иголок	
14	14/38	K 5%-ному раствору перманганата калия, нагретому до 75°, постепенно добавлялась соляная кислота (1 : 4) почти до обесцвечивания раствора. В конце опыта наблюдалось выделение хлора. Осадок промыт и высушен при 100°	1,92	76,01	4,76	—	Криптометан + MnO ₂	—		

выше 75°. При более высоких температурах марганцовая кислота разлагается, это разложение начинает преобладать над реакцией окисления и получается неполное использование сернокислого марганца. При более низких температурах реакция идет медленно, и вследствие этого перманганат используется неполностью. Хотя при соблюдении указанных условий в основном и образуется сернокислая соль четырехвалентного марганца, однако некоторое количество исходной сернокислой соли закиси остается непрореагировавшим. Полученную смесь при тщательном перемешивании вливают тонкой струей в большой объем воды.

А. И. Заславский, М. К. Мельникова и Ю. Д. Кондрашев [210] в результате исследования «стандартного» американского метода получения MnO_2 пришли к выводу, что метод этот очень чувствителен к изменению условий эксперимента. При гидролизе в большом объеме воды и энергичном перемешивании образуется γ - MnO_2 . При менее энергичном перемешивании, когда гидролиз протекает практически в кислой среде, выпадает α - MnO_2 . По данным авторов, она получается также при проведении гидролиза в растворах 10, 25 и 45%-ной серной кислоты.

Нами были проведены опыты по получению препаратов гидратированной двуокиси по «стандартному» американскому методу. При этом было установлено, что условия опыта — температура, степень и скорость разбавления водой кислотной смеси при вливании ее в воду, т. е. условия гидролиза образовавшегося в смеси сульфата четырехвалентного марганца, действительно оказывают значительное влияние на состав и физико-химическую природу конечных продуктов. Состав их получается переменным: наряду с четырехвалентным они содержат некоторое количество марганца низшей валентности, а также калий. По своей физико-химической природе они не представляют собой, как считают А. И. Заславский, М. К. Мельникова и Ю. Д. Кондрашев [210], чистых препаратов γ -модификации MnO_2 или криптомелана (α - MnO_2), а отвечают обычно смесям этих соединений.

В качестве примера нами приводятся данные по физико-химическому исследованию двух синтезированных по указанному методу препаратов 1/4 и 2/19 (табл. 39).

При синтезе препарата 1/4 температура на незначительное время поднялась до 85°, и перемешивание при вливании смеси в воду не было столь тщательным, как при получении второго препарата 2/19. При синтезе последнего температура не поднималась выше 75°.

Термограмма первого препарата состава $MnO_{1,91}$, содержавшего 0,74% K_2O , представлена на фиг. 91 (кривая 1—1). Она свидетельствует о наличии в препарате смеси γ -модификации двуокиси и криптомелана. На присутствие γ -фазы указывает экзотермический эффект при 340°, отвечающий превращению γ - MnO_2 в β - MnO_2 , а на присутствие криптомелана — наличие наряду с β -курнакитовым эффектом при 980—1025° перманганитового эффекта при 850—890°.

Количество присутствующего в образце криптомелана, как следует из величины площади перманганитового эффекта, довольно значительно. Рентгенограмма препарата показала лишь наличие размытых линий криптомелана. Линии γ - MnO_2 вследствие ее аморфности на рентгенограмме отсутствовали. На фиг. 84 (кривая 3) представлена диаграмма состав — температура этого препарата.

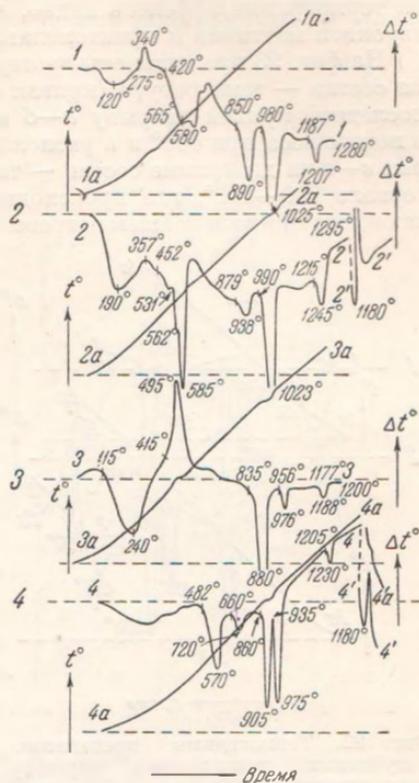
Термограмма 2—2 на фиг. 91 отвечает препарату 2/19, полученному тем же «стандартным» методом, но с более тщательным соблюдением рекомендуемых условий приготовления. Как показывает термограмма, этот препарат тоже состоял из смеси γ - MnO_2 и криптомелана, но количество последнего сравнительно незначительно, как это следует из сопоставления

площадей перманганитового эффекта при 879—938° и β -курнакитового эффекта при 990—1023°. Содержание окиси калия в последнем препарате отвечало 0,21%.

При восстановлении раствора перманганата калия перекисью водорода, шавелевой кислотой и водородом получают препараты (см. препараты 1/9, 4/68 и 5/69, табл. 30), являющиеся чистыми криптомеланами, как показывают их термограммы, приведенные на фиг. 62. Препарат 3/39 (табл. 39) получен восстановлением нагретого до 50° раствора перманганата калия метиловым спиртом. На термограмме последнего препарата 3—3, фиг. 91, наряду с экзотермическим эффектом при 415—495° и эндотермическим эффектом при 835—880°, свойственным криптомелану, имеется еще сравнительно небольшой эндотермический β -курнакитовый эффект при 956—976°, отвечающий разложению β -курнакита, образовавшегося из двуокиси марганца, находящейся в качестве примеси в исходном образце. Таким образом, как природа восстановителя, так и условия проведения процесса восстановления оказывают существенное влияние на физико-химическую природу образующихся продуктов и на появление и количественное содержание той и другой фазы в смеси.

При восстановлении нейтрального раствора перманганата калия водородом, как мы видели, образуется криптомелан (см. термограмму 3—3 препарата 5/69, фиг. 62). При синтезе в аналогичных условиях препарата 4/71 (табл. 39), но с добавлением азотной кислоты, происходит образование смеси криптомелана и γ -модификации двуокиси, как показывает термограмма этого препарата 4—4 (фиг. 91). Это видно из наличия на термограмме перманганитового эффекта при 860—905° и β -курнакитового эффекта при 935—975°. Кроме эффектов, отвечающих смеси γ - MnO_2 и криптомелана, имеется еще дополнительный эндотермический эффект при 660—720°, природа которого не ясна.

Следующие ниже препараты синтезировались разложением перманганата калия в различных условиях серной, азотной и соляной кислотами. Термограмма 1—1 (фиг. 92) отвечает препарату 5/7 состава $MnO_{1,95}$, полученному разложением порошка перманганата калия концентрированной серной кислотой с последующим вливанием полученной таким образом смеси в большой объем воды. На термограмме за эндотермическим эффектом

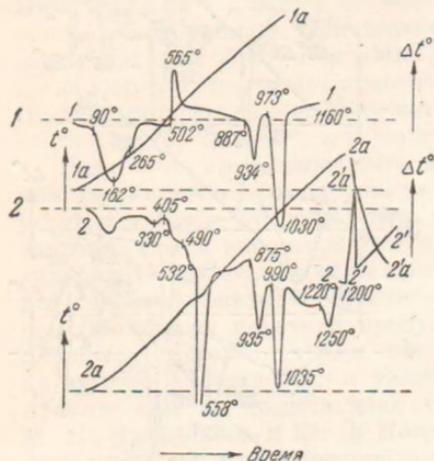


Фиг. 91. Термограммы препаратов, полученных окислением перманганатом соли закиси марганца в крепкой серной кислоте и восстановлением перманганата калия метиловым спиртом и водородом

1 — препарат 1/4, окислением соли закиси порошкообразным перманганатом; 2 — препарат 2/19—аналогично препарату 1/4, но смесь вливалась в больший объем воды; 3 — препарат 3/39, восстановлением перманганата метиловым спиртом; 4 — препарат 4/71, восстановлением азотнокислого раствора перманганата водородом

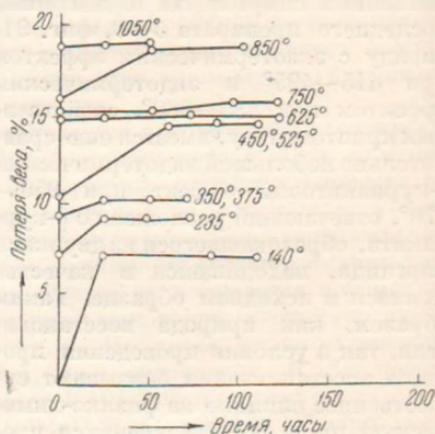
удаления воды при 90—162° следует экзотермический эффект кристаллизации криptomелана (при 502—565°), а затем следуют перманганитовый (при 887—934°) и β -курнакитовый (при 973—1030°) эффекты. Из указанных на термограмме эффектов видно, что препарат представляет собой смесь двуокиси марганца и криptomелана.

На фиг. 93 представлены изотермы диссоциации, а на фиг. 84 диаграмма состав — температура (кривая 4) для препарата 5/7. Имеющемуся на последней кривой разрыву *a—b* в интервале 375—450° отвечает скачок в потере веса при 450° и в расположении изотерм на фиг. 93. Второй разрыв *b—g* на диаграмме состав — температура (кривая 4) имеет место в интервале 750—850°, где происходит разложение криptomелана, накладывающееся при дальнейшем нагревании на процесс диссоциации β -курнакита.



Фиг. 92. Термограммы препаратов, полученных разложением порошка перманганата калия крепкой серной кислотой

1 — препарат 5/7; 2 — препарат 6/7в, препарат 5/7 после кипячения с водой



Фиг. 93. Изотермы препарата 5/7, полученного разложением порошка перманганата калия крепкой серной кислотой

Рентгенограмма начального препарата 5/7 не дала линий, но на рентгенограмме того же препарата, прогретого при 605°, т. е. выше температуры разложения двуокиси, имеются, в согласии с данными термического анализа и кривой состав — температура, линии криptomелана и β -курнакита.

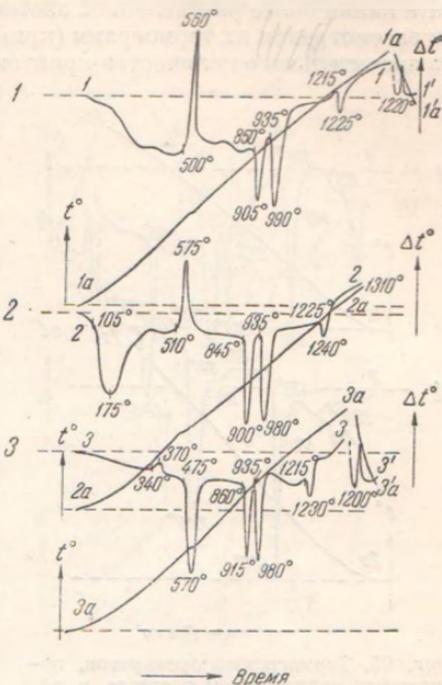
Из препарата 5/7 после 40-часового кипячения с водой получен препарат 6/7в, у которого на термограмме 2—2 (фиг. 92) исчез экзотермический эффект кристаллизации криptomелана вследствие «постарения» препарата и вместо него появился эндотермический пиролюзитовый эффект при 490—532—558° с переломом при 532°, а также экзотермический эффект при 330—405°.

Наличие при дальнейшем нагревании на термограмме эндотермических перманганитового и β -курнакитового эффектов разложения трехокиси при 875—935° и 990—1035° свидетельствует о том, что препарат является смесью γ - MnO_2 и криptomелана. О наличии последнего в препарате свидетельствует также указанный выше перелом в области пиролюзитового эффекта при 532°, получившийся вследствие наложения на него экзотермического эффекта кристаллизации криptomелана.

Препарат 7/64 состава $MnO_{1.96}$, синтезированный прибавлением разбавленной азотной кислоты в избыток раствора перманганата калия, отвечает смеси двуокиси марганца и криптомелана, что видно из термограммы 1—1 (фиг. 94). На ней имеются ясно выраженный экзотермический эффект кристаллизации криптомелана (при $500—560^\circ$) и перманганитовый эффект его разложения (при $850—905^\circ$), а также β -курнакитовый эффект разложения трехоксида при $935—990^\circ$. Препарат 8/64а отвечает осадку, выпавшему при стоянии фильтрата от предыдущего препарата 7/64. На его термограмме 2—2 (фиг. 94) имеются те же термические эффекты, что и на термограмме 1—1 препарата 7/64. Таким образом, мы видим, что физико-химическая природа их одинакова.

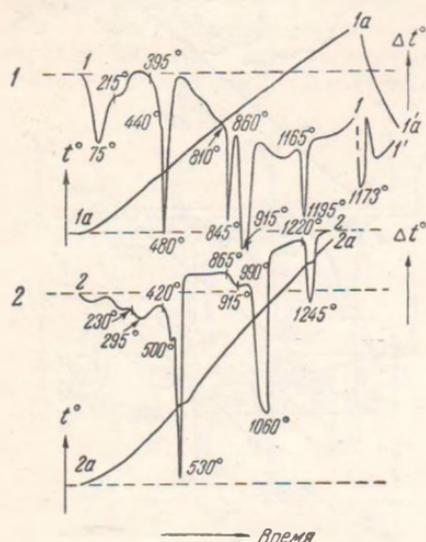
Препарат 9/64в, полученный после 10-часового кипячения препарата 7/64 с водой, показал, аналогично препарату 6/7в, наличие смеси γ - MnO_2 и криптомелана. Это следует из рассмотрения его термограммы 3—3 (фиг. 94). Из сравнения этой термограммы с предыдущей видно, что на ней исчез экзотермический эффект кристаллизации криптомелана и появились экзотермический эффект перехода γ - MnO_2 в β - MnO_2 при $340—370^\circ$ и эндотермический эффект разложения пиролюзита при $475—570^\circ$, из чего можно заключить, что криптомелан в процессе «старения» закристаллизовался, и поэтому эффект кристаллизации не перекрывает больше пиролюзитового эффекта. Наличие на термограмме перманганитового эффекта при $860—915^\circ$ и β -курнакитового эффекта при $935—980^\circ$ показывает, что данный препарат представлял собой смесь γ - MnO_2 и криптомелана.

Если при синтезе двуокиси прибавлять к раствору перманганата калия вместо разбавленной азотной кислоты более концентрированную кислоту, то получаются препараты, состоящие, так же как и в предыдущем случае, из смеси криптомелана и γ - MnO_2 , но дающие термограммы без экзотермического эффекта кристаллизации криптомелана, т. е. аналогичные термограммам для препаратов, подвергнутых нагреванию с азотной кислотой. Об этом свидетельствует термограмма 1—1 (фиг. 95) препарата 10/65, полученного разложением раствора перманганата калия более концентрированной азотной кислотой (1:1). На этой термограмме за эндотермическим эффектом удаления воды с максимумом при 75° имеются те же эндотермические эффекты, что и на рассмотренной выше термограмме 3—3 (фиг. 94) образца 9/64в. Препарат 10/65 также представлял собой смесь двуокиси марганца с криптомеланом.



Фиг. 94. Термограммы препаратов, полученных разложением раствора перманганата калия разбавленной азотной кислотой 1 — препарат 7/64; 2 — препарат 8/64а, осадок, выпавший при стоянии фильтрата от препарата 7/64; 3 — препарат 9/64в, препарат 7/64 после кипячения с водой

Дальнейшее увеличение концентрации азотной кислоты, применяемой при синтезе для разложения перманганата калия, привело к образованию препарата 11/8. Последний препарат дал термограмму 2—2 (фиг. 95). В отличие от препаратов 7/64 и 10/65, полученных разложением перманганата калия более разбавленной азотной кислотой и состоявших, как видно из рассмотрения их термограмм (кривая 1—1 фиг. 94 и кривая 1—1 фиг. 95), из значительного количества криptomелана в смеси с двуокисью марганца, препарат 11/8 содержал лишь очень небольшое количество криptomелана и состоял в основном из γ -модификации двуокиси марганца. Незначитель-



Фиг. 95. Термограммы препаратов, полученных разложением раствора и порошка перманганата калия крепкой азотной кислотой

1 — препарат 10/65, разложением раствора перманганата; 2 — препарат 11/8, разложением порошка перманганата

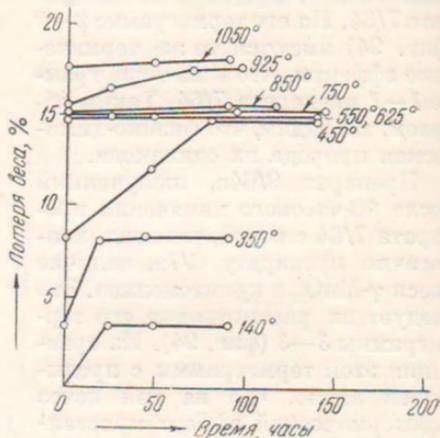
криptomелана на термограмме (кривая 2—2, фиг. 95) наблюдается только небольшой перелом при 500°, а вместо перманганитового эффекта — только небольшая волна при 865—913°, в то время как пиролюзитовый и курнакитовый эффекты здесь выражены очень резко.

Изотермы диссоциации для препарата 11/8 приведены на фиг. 96, а соответствующая ему диаграмма состав — температура — на фиг. 83 (кривая 3).

По характеру расположения изотерм диссоциации и по ходу диаграммы состав — температура этот препарат ввиду незначительного содержания криptomелана приближается к чистой двуокиси марганца.

Как показывает рентгеновское исследование описанных выше препаратов, все они или аморфны или тонкодисперсны. На рентгенограммах они или совершенно не дают линий, как, например, препарат 5/7, или же дают размытые линии одного только криptomелана, принимавшиеся ранее за линии α - MnO_2 , как, например, у препаратов 1/5, 5/2, 11/6 (табл. 36) и 1/4 (табл. 39). Между тем, согласно данным термического анализа и изучению диаграмм состав — температура, эти препараты были не чистым криptomеланом, а его смесями с γ - MnO_2 . Интересно было подтвердить данные термического анализа данными рентгеновского исследования.

препарат 11/8 содержал лишь очень небольшое количество криptomелана и состоял в основном из γ -модификации двуокиси марганца. Незначитель-



Фиг. 96. Изотермы препарата 11/8, полученного разложением порошка перманганата калия крепкой азотной кислотой

ное количество криptomелана подтверждается тем, что вместо экзотермического эффекта кристаллизации

криptomелана на термограмме (кривая 2—2, фиг. 95) наблюдается только небольшой перелом при 500°, а вместо перманганитового эффекта — только небольшая волна при 865—913°, в то время как пиролюзитовый и курнакитовый эффекты здесь выражены очень резко.

Изотермы диссоциации для препарата 11/8 приведены на фиг. 96, а соответствующая ему диаграмма состав — температура — на фиг. 83 (кривая 3).

По характеру расположения изотерм диссоциации и по ходу диаграммы состав — температура этот препарат ввиду незначительного содержания криptomелана приближается к чистой двуокиси марганца.

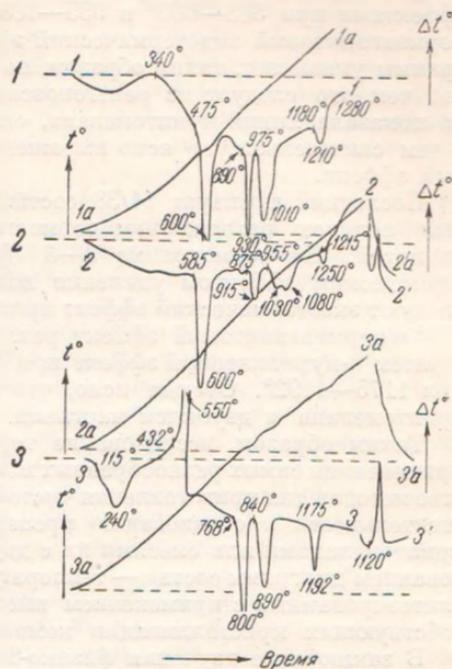
Как показывает рентгеновское исследование описанных выше препаратов, все они или аморфны или тонкодисперсны. На рентгенограммах они или совершенно не дают линий, как, например, препарат 5/7, или же дают размытые линии одного только криptomелана, принимавшиеся ранее за линии α - MnO_2 , как, например, у препаратов 1/5, 5/2, 11/6 (табл. 36) и 1/4 (табл. 39). Между тем, согласно данным термического анализа и изучению диаграмм состав — температура, эти препараты были не чистым криptomеланом, а его смесями с γ - MnO_2 . Интересно было подтвердить данные термического анализа данными рентгеновского исследования.

Для этого было необходимо перевести имеющиеся в препаратах аморфные фазы в кристаллическое состояние.

С этой целью нами были поставлены опыты по синтезу некоторых препаратов при высоких давлениях и высокой температуре. Препарат 12/51 был синтезирован добавлением к раствору перманганата калия азотной кислоты, т. е. аналогично препаратам 7/64 и 10/65. Полученную смесь нагревали в автоклаве в течение 15 час. при давлении кислорода 200 атм. и 250°, причем давление на некоторое время поднялось до 250 атм. По охлаждению полученного препарата он был промыт и высушен при 100°. На его термограмме 1—1 (фиг. 97) имелись типичные эффекты: пиролюзитовый при 475—600°, перманганитовый при 890—930°, β -курнакитовый при 975—1010° и β -гаусманитовый при 1180—1210°. Ясно выраженного экзотермического эффекта, отвечающего превращению γ - MnO_2 в β - MnO_2 , на термограмме нет. Все это указывает на наличие в препарате смеси β - MnO_2 и криптомелана. Последнее подтверждается рентгеновским исследованием препарата, давшего на рентгенограмме линии β -модификации двуокиси наряду с линиями криптомелана.

Таким образом, высокое давление и температура, примененные при синтезе этого препарата, способствовали кристаллизации двуокиси в виде ее β -модификации и появлению ее линий на рентгенограмме наряду с получающимися при обычных условиях синтеза линиями криптомелана. Здесь мы видим также, что примененные при синтезе давление 250 атм. и температура 250° содействовали переходу обычно получающейся γ -модификации двуокиси в β -модификацию. Микроскопическое исследование препарата показало, что он состоит из черно-бурых зернистых и чешуйчатых агрегатов, причем последние просвечивают желто-зеленым цветом.

При синтезе следующего препарата 13/53 (табл. 39), проведенного также с применением высокой температуры и давления, был взят насыщенный раствор перманганата калия с избытком твердого перманганата в осадке. К раствору, как и в предыдущем случае, была добавлена азотная кислота. Состав получившегося препарата отвечал формуле $MnO_{1,93}$. При микроскопическом исследовании было найдено, что осадок был неоднородным и представлял собой смесь блестящего кристаллического порошка черно-бурого цвета и темнубурых образований эллипсообразной формы в виде оолитов диаметром до 3 мм. При большем увеличении



Фиг. 97. Термограммы препаратов, полученных разложением перманганата калия в азотнокислом растворе при высокой температуре и давления (в автоклаве), а также соляной кислотой при 75°.

1 — препарат 12/51, разложением разбавленного раствора перманганата (в автоклаве); 2 — препарат 13/53, разложением насыщенного раствора перманганата (в автоклаве); 3 — препарат 14/38, разложением раствора перманганата соляной кислотой

последние оказались состоящими из длинных нитей, спутанных в форме клубка, образовавшегося, повидимому, при вращении автоклава во время проведения опыта. Рентгенограмма показала наличие лишь одной β -модификации двуокиси марганца. На термограмме 2—2 (фиг. 97), однако, наряду с пиролюзитовым и раздвоенным β -курнакитовым эндотермическими эффектами при $585-600^\circ$ и $955-1030-1080^\circ$ имеется ясно выраженный перманганитовый эндотермический эффект при $875-915^\circ$. Анализ термограммы указывает, таким образом, на более сложный фазовый состав осадка, чем это следует из рентгеновских данных. Хотя рентгенограмма и не показала линий криптомелана, однако он присутствовал в препарате, о чем свидетельствует ясно выраженный на термограмме перманганитовый эффект.

Последний препарат 14/38 состава $MnO_{1,92}$, приведенный в табл. 39, был получен разложением перманганата калия разбавленной соляной кислотой. На термограмме 3—3 (фиг. 97) этого препарата за эндотермическим эффектом удаления воды при $115-240^\circ$ в начале кривой следуют экзотермический эффект кристаллизации криптомелана при $432-550^\circ$ и перманганитовый эффект разложения криптомелана при $768-800^\circ$, а затем β -курнакитовый эффект при $840-890^\circ$ и β -гаусманитовый эффект при $1175-1192^\circ$. Отсюда ясно, что препарат представляет собой смесь криптомелана и двуокиси марганца.

Таким образом, исследование термограмм препаратов, полученных с применением самых разнообразных методов синтеза, рекомендуемых в качестве методов для приготовления чистой двуокиси марганца, приводит в действительности к образованию препаратов, являющихся или типичными криптомеланами или смесями их с двуокисью. Это подтверждается исследованием диаграмм состав — температура и рентгеноанализом препаратов, синтезированных с применением высокой температуры и давления, способствующих кристаллизации компонентов смеси.

В заключение изучения физико-химической природы препаратов, полученных с применением различных методов синтеза, можно еще указать, что препараты, выделенные Мак Мурди [142] и Мак Мурди и Головато [2] в качестве особой δ -модификации MnO_2 , судя по методу синтеза (действие соляной кислоты на нагретый раствор перманганата калия) одного из препаратов, отнесенных ими к этой модификации, на самом деле представляют собой смеси криптомелана с гидратированной двуокисью. Об этом свидетельствует термограмма 3—3 (фиг. 95) полученного нами этим методом препарата 14/38 (табл. 39).

3. Изотермы и диаграммы состав — температура

Выше нами были изложены результаты изучения изотерм диссоциации и диаграмм состав — температура как для чистых препаратов двуокиси марганца, так и для образцов различных полиперманганитов, в том числе криптомеланов.

Далее, параллельно с термическим анализом, нами были вкратце изложены данные, полученные при изучении изотерм диссоциации и диаграмм состав — температура для некоторых препаратов, полученных различными методами, рекомендованными в литературе для синтеза чистой двуокиси марганца, представлявших собой, как мы видели выше, не чистую двуокись, а смесь γ - или β -модификаций двуокиси с наиболее часто встречающимся полиперманганитом — криптомеланом. Здесь нами приводится краткая сводка данных по изучению изотерм диссоциации и диаграмм состав — температура последних препаратов.

Рассмотрим сначала группу препаратов, содержащих в качестве примеси к двуокиси марганца лишь незначительное количество полиперманганита (криptomелана). На фиг. 82, 89 и 96 представлены изотермы (кривые время — состав) для трех таких препаратов 1/5 и 11/6 (табл. 36) и 11/8 (табл. 39), содержащих в качестве примеси небольшое количество криptomелана, как это следует из рассмотрения соответствующих термограмм (см. кривые 1—1 фиг. 81, 1—1 фиг. 90 и 2—2 фиг. 95). Из них препарат 1/5 получен из раствора соли закиси марганца осаждением персульфатом аммония, препарат 11/6 — из тех же растворов осаждением перманганатом калия в азотнокислой среде и препарат 11/8 — разложением порошка перманганата калия концентрированной азотной кислотой.

На фиг. 83 представлены диаграммы состав — температура для этих образцов, а также для препарата 2/19 (табл. 39), полученного по «стандартному» американскому методу и также содержавшего незначительное количество примеси криptomелана (см. кривую 2—2 фиг. 91). Соответствующие дифференциальные данные приведены в табл. 37. Как изотермы диссоциации, так и диаграммы состав — температура для этой серии образцов принципиально не отличаются от таковых для рассмотренных выше чистых образцов β - и γ -модификаций двуокиси марганца (см., например, фиг. 47 и 60). Ясно выраженный разрыв $a-b$ в ходе диаграмм состав — температура для препаратов 1/5 и 2/19 лежит здесь еще ниже, чем у электролитической двуокиси (фиг. 60), а именно в интервале $400-450^\circ$. Состав препаратов, выдержанных при 375° , лежит в пределах от $MnO_{1,89}$ до $MnO_{1,86}$. Выше 400° имеет место быстрое разложение этих препаратов, на что указывает резкий разрыв в ходе диаграмм состав — температура выше последней температуры.

В отличие от диаграмм состав — температура, приведенных на фиг. 83 и отвечающих препаратам, содержащим наряду с двуокисью марганца лишь незначительные количества криptomелана, на фиг. 84 приведены диаграммы состав — температура для препаратов, содержащих примесь криptomелана в значительных количествах. Эти кривые отвечают препаратам 2/1 и 5/2 (табл. 36), 1/4 и 5/7 (табл. 39), полученным окислением в определенных условиях соли закиси марганца персульфатом (препарат 2/1) или перманганатом калия (препараты 5/2 и 1/4) и разложением последнего серной кислотой (препарат 5/7). Изотермы диссоциации для двух из них, а именно для образцов 5/2 и 5/7, представлены на фиг. 86 и 93.

Все указанные выше препараты, как показывают соответствующие термограммы (кривые 2—2 фиг. 81, 1—1 фиг. 85, 1—1 фиг. 91 и 1—1 фиг. 92), представляют собой смеси двуокиси марганца с довольно значительным количеством криptomелана. Это же подтверждается изучением приведенных здесь изотерм диссоциации и диаграмм состав — температура. При нагревании выше 400° одна из составляющих смеси, а именно двуокись марганца, диссоциирует с образованием β -курнакита, давая в ходе диаграмм состав — температура (фиг. 84) соответствующий разрыв $a-b$ выше этой температуры.

Рентгенограмма препарата 5/7, прогретого при 605° , показала наличие в нем, как и следовало ожидать, смеси криptomелана и β -курнакита.

При дальнейшем нагревании в ходе диаграмм имеется второй разрыв $c-d$ при $750-800^\circ$, отвечающий разложению второго компонента смеси — криptomелана. Судя по положению кривых состав — температура, наибольшее количество криptomелана содержалось в препарате 2/1. Верхняя ветвь его диаграммы состав — температура (1), находящаяся выше разрыва $a-b$, отвечающего разложению двуокиси, расположена правее, чем соответствующие ветви диаграмм для всех остальных препаратов.

4. Об условиях образования и о соотношениях между γ - и β -модификациями двуокиси марганца и криптомеланом

Выше нами были изложены результаты физико-химического исследования препаратов, получаемых при применении методов, рекомендуемых различными авторами для синтеза отдельных модификаций двуокиси марганца. Как ясно из приведенных данных, во многих случаях при применении этих методов вместо чистых индивидуальных веществ на самом деле получаются их смеси. Обычно при этом наблюдается образование γ - MnO_2 в смеси с криптомеланом.

Количественные соотношения отдельных составляющих в смеси зависят от условий синтеза: природы исходных веществ, концентрации применяемых растворов, их кислотности, температуры и др. В частности, влияние кислотности среды на состав образующегося осадка при окислении соли закиси марганца перманганатом калия было изучено Дюбуа [86]. Автором было показано, что состав меняется пропорционально рН раствора, и при рН, равном 2,5, он отвечает $MnO_{1,83}$. Для одного из образовавшихся при этом осадков автором и была получена новая рентгенограмма, соответствующая, по его мнению, окислу, промежуточному между составами MnO_2 и Mn_2O_3 , и отвечающая на самом деле, как уже указывалось выше (стр. 252), смеси γ - MnO_2 и криптомелана.

Большое влияние кислотности среды на физико-химическую природу образующихся осадков было отмечено А. И. Заславским, М. К. Мельниковой и Ю. Д. Кондрашевым [210]. По их данным, изменением концентрации кислоты при окислении в кислой среде солей закиси марганца хлорноватокислым калием или перманганатом калия могут быть получены как α - MnO_2 , так и γ - MnO_2 . Решающее значение при этом, по мнению авторов, имеет концентрация кислоты в растворах: в более концентрированных образуется α - MnO_2 , в менее концентрированных — γ - MnO_2 .

Нами показано выше, что чистый криптомелан, принимавшийся ранее за модификацию α - MnO_2 , образуется при соблюдении лишь вполне определенных условий синтеза, а именно при восстановлении растворов перманганата калия различными восстановителями в нейтральном и щелочном растворах. При действии разбавленных кислот он частично разлагается с образованием двуокиси марганца. Поэтому при синтезе из кислых растворов обычно образуются смеси криптомелана с двуокисью, количественное соотношение которых в смеси зависит как от кислотности раствора, так и от других условий проведения опыта. Криптомелан при действии кислот разлагается в тем большей степени, чем выше концентрация кислоты, чем продолжительнее ее действие и чем выше температура реакции. Поэтому в сильно кислых растворах он образуется или в незначительном количестве, или же совершенно не образуется. Таким образом, лишь при соблюдении вполне определенных условий могут быть получены как чистый криптомелан, так и чистая γ -модификация двуокиси.

Значительное влияние на физико-химическую природу образующихся осадков оказывают также условия, при которых протекает гидролиз соединений трех- и четырехвалентного марганца, образующихся в некоторых случаях в качестве промежуточных соединений при применяемых методах синтеза. В частности, при рассмотрении природы препаратов, образующихся при гидролизе сернокислых солей марганца высшей валентности, имеющем место при получении двуокиси марганца по «стандартному» американскому методу, было показано, что такие факторы, как объем воды, применяемый при разбавлении, скорость сливания и перемешивания растворов при всех прочих равных условиях тоже оказывают существенное влияние на природу образующихся осадков. Даже применение больших

объемов воды и весьма энергичное перемешивание дают препараты γ - MnO_2 , содержащие хотя и незначительные, но такие количества примесей криптомелана, которые легко устанавливаются термическим анализом.

Из изложенного видно, насколько сложна физико-химическая природа осадков, получающихся при применении различных методов, рекомендуемых для синтеза двуокиси марганца.

Полученные результаты свидетельствуют также о том, насколько важно при исследовании физико-химической природы таких сложных образований, как кислородные соединения марганца, применение наряду с химическим и рентгеновским анализами также и других методов физико-химического исследования. Результаты эти позволяют объяснить многие факты и устранить противоречия, имеющиеся в литературе по вопросу о природе и взаимных превращениях различных форм кислородных соединений марганца. В связи с этим остановимся на некоторых примерах. Прежде всего надо отметить, что утверждение Коля, Водслея и Волкля [208] о том, что синтетически приготовленные препараты обычно состоят из одного чистого индивидуального вещества, принимаемое и другими исследователями, не отвечает действительности.

Наблюдавшийся некоторыми авторами [142, 208] переход при нагревании δ - MnO_2 и «манганита марганца» в криптомелан объясняется кристаллизацией имевшейся в исходных препаратах примеси аморфного криптомелана, кристаллизующегося при нагревании с экзотермическим эффектом.

Переход γ - MnO_2 , полученного окислением раствора сернокислой соли закиси марганца перманганатом калия, после нагревания при 450° в смесь криптомелана и пиролюзита, описываемый Колем и сотрудниками [208], объясняется тем, что исходный препарат представлял собой не чистую γ - MnO_2 , а смесь ее с тонкодисперсным криптомеланом. В результате термической обработки γ - MnO_2 превратилась в β - MnO_2 , а имевшийся в качестве примеси аморфный криптомелан кристаллизовался при повышении температуры и выявился на рентгенограмме. Таким образом, здесь происходит не переход γ - MnO_2 в криптомелан, как считают и приводят в своей схеме указанные выше авторы, а переход имевшегося в качестве примеси аморфного криптомелана в кристаллическое состояние.

Полученные нами данные с успехом могут быть применены также для решения вопроса о физико-химической природе и поведении при термической обработке γ - и δ -модификаций MnO_2 , описываемых Мак Мурди и Головато [2, 142]. Если γ -модификация MnO_2 представляет собой, согласно мнению этих авторов, тонкодисперсный пиролюзит, то при нагревании она должна, как нами показано выше, переходить последовательно в β - MnO_2 , β - Mn_2O_3 и β - Mn_3O_4 . Однако один из образцов, обозначенный авторами как γ - MnO_2 (образец С8, табл. 5), при нагревании дал сначала криптомелан (при 500°), затем смесь последнего с β - Mn_2O_3 (при 600°), затем только β - Mn_2O_3 (при 900°) и, наконец, Mn_3O_4 (при 1000°). Появление на рентгенограмме образца криптомелана при 500° указывает на то, что криптомелан уже имелся в исходном препарате. Последний, таким образом, представлял собой смесь γ - Mn_2O и аморфного или тонкодисперсного криптомелана. Однако поведение образца при дальнейшем нагревании, установленное авторами, не соответствует тем соотношениям, которые всегда наблюдались нами при нагревании образцов, отвечающих таким смесям. Так, например, на рентгенограммах препаратов, полученных после нагревания исходного образца при 900 и 1000° , авторы отмечают наличие одних только линий β - Mn_2O_3 и Mn_3O_4 . Между тем наряду с последними, образовавшимися в результате последовательной диссоциации двуокиси, здесь должны были присутствовать и линии продукта, получающегося после разложения

второго компонента смеси — криптомелана. Таким образом, вопрос о физико-химической природе как исходного препарата, так и фаз, образующихся в результате его разложения, не может быть решен применением одного лишь рентгеновского анализа, а для своего разрешения требует применения и других методов исследования, в частности термографии.

Если δ -модификация MnO_2 , как полагают Мак Мурди и Головато [142, 2], является тонкодисперсным криптомеланом, то поведение ее при нагревании до высоких температур должно быть аналогично поведению криптомелана, т. е. при нагревании около 500° она должна давать рентгенограмму одного лишь криптомелана, при дальнейшем нагревании разлагающегося с образованием нового соединения, дающего на рентгенограммах типичные для него линии.

Один из исследованных упомянутыми авторами образцов δ - MnO_2 (образец С1, табл. 5) при нагревании до 600° действительно дал на рентгенограмме линии криптомелана. Однако при дальнейшем, более высоком нагревании, как и в предыдущем случае, авторы последовательно отмечают на рентгенограммах: линии криптомелана и β - Mn_2O_3 (при 700°), одни лишь линии β - Mn_2O_3 (при 800°) и линии Mn_3O_4 (при 1000°). Таким образом, по своей физико-химической природе оба указанных образца (С8 и С1) должны быть идентичны, хотя авторы и считают их за разные модификации двуокиси (γ и δ соответственно).

Исследованный авторами еще один образец (образец С11, табл. 5), принимаемый ими за δ - MnO_2 , в отличие от предыдущего показал при нагревании лишь линии β - Mn_2O_3 (при 700°) и Mn_3O_4 (при 1100°) без появления дополнительных линий, свойственных криптомелану или продукту его разложения. Этот образец, таким образом, не отвечает тонкодисперсному криптомелану (δ - MnO_2), как считают авторы, а должен быть отнесен, по их терминологии, к γ - MnO_2 , которую они считают за тонкодисперсный пиролюзит.

Отмечасмый Ю. Д. Кондрашевым и А. И. Заславским [212] переход дисперсной и плохо сформированной ϵ - MnO_2 в α - MnO_2 при нагревании в растворе, содержащем ионы калия, объясняется образованием криптомелана (α - MnO_2) в результате взаимодействия осадка с ионами калия. Полный переход хорошо сформированной α - MnO_2 (криptomелана) в β - MnO_2 , имеющий место, по данным автора, при нагревании в кислой среде при 140 — 150° , будет зависеть от условий обработки (кислотности среды, продолжительности и температуры обработки), т. е. от полноты разложения α - MnO_2 (криptomелана) до β - MnO_2 .

Так как чистый синтетический криптомелан, как нами показано выше, устойчив при кипячении с водой, то мнение А. Бистрем и А. М. Бистрем [227] о том, что ионы марганца в α - MnO_2 при кипячении с водой имеют тенденцию к изменению своего положения и к переходу в неупорядоченную решетку пиролюзита, не соответствует действительности. Несомненно и утверждение последних авторов, а также Дюбуа [86], что нагревание α - MnO_2 до высоких температур (300°) ведет к полному превращению ее в пиролюзит. Образование пиролюзита при нагревании чистого криптомелана (α - MnO_2) не наблюдается. При 700 — 750° криптомелан начинает разлагаться с образованием, однако, не пиролюзита (β - MnO_2) или β -курнакита (β - Mn_2O_3), а нового соединения.

В. ВЫВОДЫ

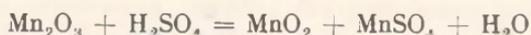
Выше нами было показано, что в чистом виде как отдельные модификации γ - и β -двуокиси марганца (см. гл. XIII), так и полидисперманганиты (см. гл. XIV) могут быть получены лишь при соблюдении вполне определенных условий синтеза. Большинство же методов, рекомендуемых

в литературе для получения чистых индивидуальных препаратов различных модификаций двуокиси марганца, в частности, окисление сернокислой соли закиси марганца в концентрированном сернокислом растворе порошкообразным перманганатом («стандартный» американский метод), восстановление перманганата в азотнокислом растворе водородом, восстановление перманганата метиловым спиртом, разложение перманганата в различных условиях серной, азотной или соляной кислотами и др., дает обычно смесь двуокиси марганца с полиперманганатами (в частности, криптомеланом). Количественное соотношение компонентов в смеси зависит от многих условий: природы исходных веществ, кислотности среды, наличия посторонних ионов в растворе, температуры и других факторов.

XVI. О ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЙ ПРИРОДЕ ПРЕПАРАТОВ, ПОЛУЧАЕМЫХ ПРИ ОБРАБОТКЕ β -КУРНАКИТА СЕРНОЙ КИСЛОТОЙ

А. ОБЩИЙ ОБЗОР

При реакции взаимодействия β -курнакита с серной кислотой по уравнению



в конечном итоге происходит образование осадка двуокиси марганца и переход половины начального количества марганца в раствор в виде сернокислой соли закиси марганца. Получающиеся в результате выщелачивания препараты представляют собой активную двуокись, способ получения которой разработан в Государственном институте прикладной химии [175].

Как нами выяснено выше, β -курнакит представляет собой соединение, содержащее, в отличие от браунита, только ионы трехвалентного марганца. При растворении β -курнакита в серной кислоте эти ионы образуют растворы вишнево-красного цвета. Они распадаются по схеме



При добавлении избытка кислоты равновесие сдвигается влево. Устойчивость ионов трехвалентного марганца увеличивается также при добавлении веществ, образующих с ними комплексные соединения, как, например, фтористоводородной и фосфорной кислот и др.

Как мы уже указывали выше, согласно данным А. И. Заславского, М. К. Мельниковой и Ю. Д. Кондрашева [210], при разложении трехокси марганца серной кислотой могут быть получены две модификации двуокиси марганца α и γ или их смеси. Образование той или другой модификации, по данным этих авторов, зависит от концентрации кислоты в растворе и объясняется различным поведением при гидролизе ионов трех- и четырехвалентного марганца. При гидролизе в большом объеме холодной воды трехвалентный марганец образует γ - MnO_2 , а в растворах 10 и 25%-ной серной кислоты — α - MnO_2 ; четырехвалентный марганец в обоих случаях дает, по указанию авторов, полуаморфный продукт. Согласно данным тех же авторов [211], выщелачивание β -курнакита, полученного прокаливанием пиролюзитовой руды, 20%-ной и более концентрированной серной кислотой, дает краптомелан; применение же кислоты более низкой концентрации ведет к образованию активной двуокиси марганца. В зависимости от условий могут быть получены и смеси обоих продуктов.

Согласно мнению тех же авторов [210], препараты, получаемые при выщелачивании трехокси концентрированными растворами серной кислоты (концентрации более 20%), и препараты, образующиеся после нагревания по-

ламорфных продуктов, получаемых при восстановлении перманганата калия органическими восстановителями и водородом, отвечают в обоих случаях α - MnO_2 , т. е. криптомелану [211, 212].

Нами было показано, что образующиеся при восстановлении растворов перманганата калия различными органическими и неорганическими восстановителями препараты представляют собой гидратированный криптомелан. Он содержит в своем составе калий и после нагревания до 450 — 500° дает типичную решетку, отвечающую природному криптомелану, изоструктурному, как показано Грюнером [224], с коронадитом (содержащим свинец) и голландитом (содержащим барий).

Синтетический чистый криптомелан в отличие от β - и γ -модификаций MnO_2 устойчив при нагревании вплоть до 750° . Он отличается от обеих модификаций двуокиси марганца также и тем, что, разлагаясь при более высоком нагревании, не образует в заметных количествах ни β -курнакита, ни гаусманита. Продукт его разложения — вещество с новой решеткой, устойчивое при нагревании вплоть до 1250° .

При обработке чистого синтетического криптомелана кислотами он разлагается с образованием двуокиси марганца. В результате, в зависимости от условий, образуется или чистая двуокись марганца γ - MnO_2 , или смесь ее с неполностью разложившимся криптомеланом. Подобные смеси получаются в большинстве случаев и при синтезах двуокиси марганца тогда, когда в исходных растворах присутствуют ионы калия.

Б. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Весьма большой интерес представляет выяснение вопроса о том, какова природа продуктов, получаемых при последовательном выщелачивании β -курнакита серной кислотой различной концентрации, и отвечают ли они по своей физико-химической природе препаратам гидратированного криптомелана, получаемым при восстановлении перманганата калия.

Как мы видели выше, активные препараты двуокиси марганца, образующиеся после многократного выщелачивания 20%-ной серной кислотой образцов β -курнакита, представляют собой γ - MnO_2 (стр. 182). Физико-химическая природа конечного продукта не зависит от природы исходного материала: образцы β -курнакита, полученные прокаливанием электролитической двуокиси, не содержащей примесей посторонних металлов, а также прокаливанием пиролюзитовой руды, содержащей некоторое количество примесей, дают после выщелачивания одну и ту же модификацию, а именно γ - MnO_2 .

На термограммах препаратов активной двуокиси марганца, полученной после такого выщелачивания, имеется, как мы видели выше (стр. 182), типичный для γ - MnO_2 экзотермический эффект с максимумом при 325 — 380° , отвечающий переходу ее в β - MnO_2 (см., например, термограмму I—I фиг. 55 для препарата 8/8, табл. 24).

Помимо указанного экзотермического эффекта на термограммах этих препаратов до максимума пиролюзитового эффекта имеется еще ясно выраженный перелом около 520 — 550° (см. кривые фиг. 55). Этот перелом отвечает наличию примесей небольших количеств полиперманганита, присутствующих в образцах.

Нами установлено, что в зависимости от условий синтеза (концентрации применяемой при выщелачивании кислоты, количества обработок и др.) природа осадков, получающихся при постепенном выщелачивании β -курнакита серной кислотой, получается различной. В качестве примера нами приводятся данные, полученные в результате последовательной обработки β -курнакита растворами 25 и 40%-ной серной кислоты при 75° . β -Курнакит был в свою очередь синтезирован прокаливанием

Условия синтеза и результаты исследования препаратов, полученных при выщелачивании β-курнанина β-курнаника серной кислотой в различных условиях

№ п/п	№ препарата	Способ получения и обработки	Атомы вис- лорода на 1 атом мар- ганца	Химический состав, %			Эмпирическая Формула	Фазовый состав	
				MnO ₂	MnO	H ₂ O		по термическому анализу	по рентгено-анализу
1	1/88	100 г β-курнаника, полученного прокаливанием электролитической двуокиси в/220 (см. табл. 26) при 700° в течение 5 час., обработаны 1 л 40%-ной серной кислоты при 75° в течение 12 час. Часть полученного осадка отделена, промыта до удаления ионы серной кислоты и высушена при 60°	1,92	85,36	6,06	8,58	MnO _{1,92} · 0,45H ₂ O	Особая термограмма, отщепляющая смесь фаз	—
2	2/89	Осадок, оставшийся после отделения препарата 1/88, вторично обработан 1 л 40%-ной серной кислоты при 75° в течение 14 час. Часть полученного осадка отделена, промыта и высушена при 60°	1,95	89,97	3,87	6,16	MnO _{1,95} · 0,31H ₂ O	То же	Рентгенограмма близка к кристоллану, линии размыты
3	3/90	Оставшийся от предыдущего опыта осадок (препарат 2/89) осадок в третий раз обработан 40%-ной серной кислотой при 75° в течение 12 час. Часть полученного осадка отделена, промыта и высушена при 60°	1,97	91,44	2,31	6,25	MnO _{1,97} · 0,2H ₂ O	То же	—
4	4/91	Оставшийся от предыдущего опыта осадок (препарат 3/90) в четвертый раз обработан 40%-ной серной кислотой при 75° в течение 8 час. Осадок омыт и высушен при 60°	1,98	92,09	1,54	6,37	MnO _{1,98} · 0,33H ₂ O	Особая термограмма, отщепляется от термограмм препаратов 1/88—4/91, отщепляет смесь фаз	Рентгенограмма близка к кристоллану, линии размыты
5	5/70	50 г β-курнаника из электролитической двуокиси (см. препарат 1/88) обработаны 600 мл 25%-ной серной кислоты при 75° в течение 14 час. Часть осадка отделена, промыта и высушена при 60°	1,93	84,54	5,19	10,27	MnO _{1,93} · 0,56H ₂ O	—	—

Таблица 40 (продолжение)

№ п/п	№ препарата	Способ получения и обработки	Атомная масса на 1 атом марганца	Химический состав, %			Эмпирическая формула	Фазовый состав	
				MnO ₂	MnO	H ₂ O		по термическому анализу	по рентгеноанализу
6	6/73	Оставшийся от предыдущего опыта (препарат 5/70) осадок обработан итерично 25%-ной серной кислотой при 75° в течение 10 час. Часть полученного осадка отделена, промыта и высушена при 60°	1,95	86,71	3,73	9,56	MnO _{1,65} · 0,54H ₂ O	Особая термограмма, отличающаяся от термограмм препаратов 1/88—4/91; отнекает смесь фаз	
7	7/77	Оставшийся от предыдущего опыта (препарат 6/73) осадок обработан аналогично предыдущему в третий раз 25%-ной серной кислотой. Часть полученного осадка отделена, промыта и высушена при 60°	1,98	87,20	1,46	11,34	MnO _{1,98} · 0,62H ₂ O	γ-MnO ₂ + примесь	
8	8/78	Оставшийся от предыдущего опыта (препарат 7/77) осадок обработан в четвертый раз 10%-ной серной кислотой при 75° в течение 18 час. до почти полного исчезновения окраски раствора. Осадок промыт и высушен при 60°	1,98	88,34	1,46	10,20	MnO _{1,98} · 0,59H ₂ O	То же	
9	9/92	Препарат 1/88 кипятят с азотной кислотой (1:2) и течение 30 час. Осадок отмыт и высушен при 60°	1,98	92,63	1,54	5,83	MnO _{1,98} · 0,30H ₂ O	Аналогичен препарату 1/88	
10	10/93	Препарат 5/70 кипятят с водой в течение 30 час. Осадок отмыт и высушен при 60°	1,94	85,74	4,47	9,79	MnO _{1,94} · 0,52H ₂ O	Аналогичен препарату 5/70	
11	11/94	Препарат 5/70 кипятят с азотной кислотой (1:2) и течение 30 час. Осадок отмыт и высушен при 60°	1,98	89,97	1,50	8,53	MnO _{1,98} · 0,45H ₂ O	Особая термограмма, отличающаяся от препарата 5/70	

электролитической двуокиси 6/220 (табл. 26) при 700° в течение 5 час. Условия синтеза, химический анализ и другие данные исследованных препаратов приведены в табл. 40.

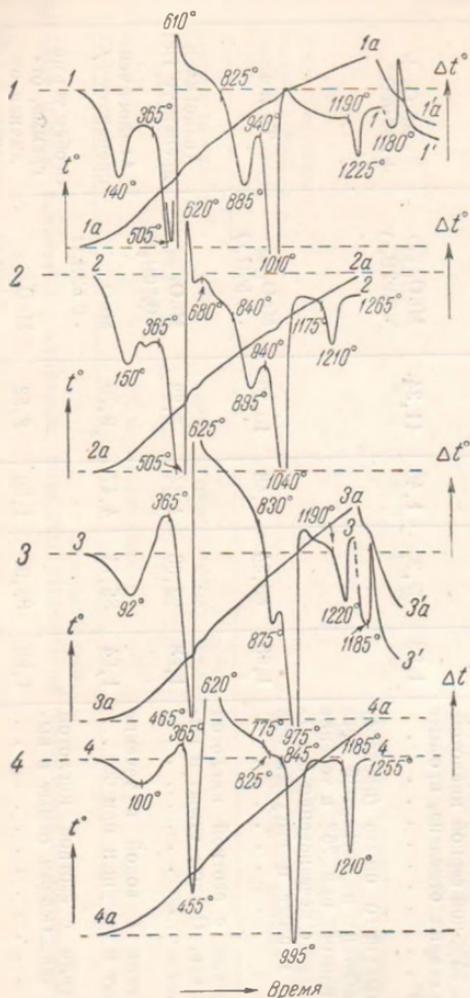
На фиг. 98 и 99 приведены отвечающие им термограммы. Исследованные препараты по своей физико-химической природе могут быть отнесены к двум различным типам. Рассмотрим сначала термограммы, представленные на фиг. 98, отвечающие образцам, полученным при обработке β -курнакита 40%-ной серной кислотой. Препарат 1/88 получен после выщелачивания при 75° в течение 12 час. Образовавшийся густой темновиневокрасный раствор был слит с осадка. Часть полученного осадка отделена и промыта водой до удаления иона серной кислоты. Состав после высушивания при 60° отвечал $MnO_{1,92} \cdot 0,45H_2O$.

Термограмма 1—1 (фиг. 98) полученного препарата 1/88 имеет ряд эффектов, свидетельствующих о его сложной физико-химической природе. За эндотермическим эффектом удаления воды с максимумом при 140° следует сначала эндотермический эффект при 365 — 505° , а за ним экзотермический эффект с максимумом при 610° . Далее на кривой имеются эндотермические эффекты при 825 — 885° , 940 — 1010° и 1190 — 1225° .

Экзотермический эффект с максимумом при 610° и эндотермический эффект при 825 — 910° на его термограмме могут быть сопоставлены с эффектами, наблюдаемыми на кривых нагревания перманганитов (криптомелана и др.), и могут отвечать кристаллизации и перманганитовому эффекту их разложения.

Эндотермические эффекты при 940 — 1010° и 1190 — 1225° (последний обратим) по своему положению отвечают β -курнакитовому и β -гаусманитовому эффектам, наблюдаемым на кривой нагревания β - MnO_2 . Однако первый эндотермический эффект по своему положению не является обычным пиролюзитовым эффектом, так как расположен при значительно более низкой температуре (365 — 505°).

Препараты 2/89, 3/90 и 4/91 (табл. 40) отвечают образцам, полученным последовательно после второй, третьей и четвертой обработок оставшегося



Фиг. 98. Термограммы препаратов (табл. 40), полученных при последовательном выщелачивании β -курнакита 40%-ной серной кислотой

- 1 — препарат 1/88; 2 — препарат 2/89;
3 — препарат 3/90; 4 — препарат 4/91

товому и β -гаусманитовому эффектам, наблюдаемым на кривой нагревания β - MnO_2 . Однако первый эндотермический эффект по своему положению не является обычным пиролюзитовым эффектом, так как расположен при значительно более низкой температуре (365 — 505°).

Препараты 2/89, 3/90 и 4/91 (табл. 40) отвечают образцам, полученным последовательно после второй, третьей и четвертой обработок оставшегося

осадка 40%-ной кислотой. Кривые 2—2, 3—3 и 4—4 (фиг. 98), отвечающие этим препаратам, аналогичны рассмотренной выше. Отличие заключается в том, что наблюдаемый на них эндотермический эффект в области 775—910°, отвечающий по своему положению перманганитовому эффекту разложения криптомелана, постепенно уменьшается. На последней термограмме 4—4 (фиг. 98) препарата 4/91 он исчез почти полностью.

Препарат 2/89, так же как и препарат 1/88, дал на рентгенограмме размытые линии, по своему положению близкие к криптомелану.

При повторных обработках серной кислотой происходит постепенное удаление иона трехвалентного марганца из осадка. Об этом свидетельствуют как химические анализы полученных препаратов, так и постепенное уменьшение интенсивности окраски растворов, получающихся в результате последовательных обработок.

Постепенное исчезновение указанного выше эндотермического эффекта в области температур 775—895° по мере увеличения числа обработок свидетельствует о том, что наличие его действительно вызвано присутствием в осадке трехвалентного марганца. Последний может присутствовать в осадке, аналогично калию в криптомелане, в виде соединения, производного от двуокиси марганца — полиперманганита трехвалентного марганца. Однако, как показывает термограмма 4—4 (фиг. 98), конечный препарат 4/91 не отвечает ни одной из обычных модификаций двуокиси марганца. На его термограмме вместо типичного пиролизитового эффекта имеется эндотермический эффект с пониженным значением (при 365—455°) для температуры разложения исходного вещества. Образующийся в результате разложения продукт затем кристаллизуется, давая наблюдаемый на термограммах экзотермический эффект с максимумом при 610—625°. Подтверждением этому служит сохранение его на термограммах при проведении опытов нагревания в вакууме. Рассматриваемые препараты не разлагаются ни водой, ни разбавленной азотной кислотой даже при продолжительном кипячении. При обработке азотной кислотой происходит лишь увеличение степени окисления марганца в препаратах. В качестве примера нами приводится термограмма (кривая 1—1 фиг. 100) для препарата 9/92 состава $MnO_{1.88} \cdot 0,30H_2O$ (табл. 40), полученного в результате 30-часового кипячения препарата 1/88 с азотной кислотой (1 : 2). Сопоставление полученной термограммы с термограммой исходного препарата (кривая 1—1 фиг. 98) показывает, что они идентичны.

Из изложенного следует, что природа рассмотренных препаратов сложна, что они по своей физико-химической природе отличаются от так называемой α - MnO_2 (Дюбуа), отвечающей криптомелану, хотя и дают на рентгенограмме близкие к последнему линии. Они являются, по видимому, смесями, содержащими, по крайней мере, две составляющие.

Перейдем к рассмотрению препаратов, полученных после обработки β -курнакита более разбавленной 25%-ной серной кислотой, термограммы которых представлены на фиг. 99.

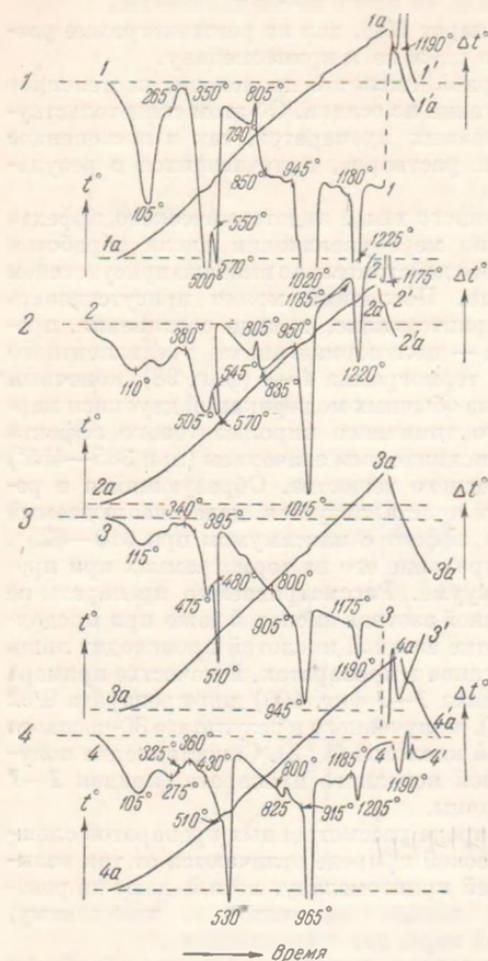
Препарат 5/70 состава $MnO_{1.93} \cdot 0,56H_2O$ (табл. 40) был получен следующим образом. После выщелачивания серной кислотой β -курнакита при 75° в течение 14 час. получившийся вишнево-красный раствор был слит, часть осадка отделена, промыта водой до удаления пона серной кислоты и высушена при 60°. Рентгенограмма данного препарата дала размытые линии, по своему положению также близкие к криптомелану. Однако термограмма 1—1 (фиг. 99) отличается как от термограмм предыдущих препаратов (препараты 1/88—4/9), так и от термограммы криптомелана (ср., например, с кривыми на фиг. 62). Вместо одного экзотермического (при 400—500°) и одного эндотермического (при 900—950°) эффектов, как у криптомелана, на термограмме имеется ряд эффектов. За эндотерми-

ческим эффектом с максимумом при $105-115^\circ$, отвечающим удалению воды, следуют два эндотермических эффекта, отвечающих разложению препарата: резко выраженный при $350-500^\circ$ и более слабо выраженный при $550-570^\circ$. По своему характеру эти эффекты при сопоставлении с кривыми 2—2, 3—3 и 4—4 (фиг. 99) могут быть рассматриваемы, повиди-

мому, как один большой эндотермический эффект, раздвоенный вследствие наложения на него экзотермического эффекта кристаллизации одной из составляющих, находящейся в качестве примеси в препарате.

При дальнейшем нагревании на термограмме 1—1 (фиг. 99) вместо одного, типичного для криptomелана эндотермического перманганитового эффекта в области последнего имеется сначала небольшой экзотермический эффект с максимумом при 805° , за которым следует резкое эндотермическое отклонение в ходе дифференциальной кривой. Следующие далее эндотермические эффекты отвечают по своему положению β -курнакитовому (при $945-1020^\circ$) и β -гаусманитовому (при $1180-1225^\circ$) эффектам, наблюдаемым на кривых нагревания β -модификации двуокиси марганца.

Термограмма 2—2 (фиг. 99) препарата 6/73 состава $MnO_{1,95} \cdot 0,5H_2O$ (табл. 40), полученного после вторичной обработки осадка серной кислотой, вполне аналогична предыдущей, с тем отличием, что первый эндотермический эффект (или первая половина раздвоенного эффекта) при $380-505^\circ$ здесь более слабо выражен и сдвинут в область более высоких температур. Еще слабее выражен этот эффект на термограмме 3—3, отвечающей препарату 7/77, полученному после дальнейшего двукратного



Фиг. 99. Термограммы препаратов (табл. 40), полученных при последовательном выщелачивании β -курнакита 25%-ной серной кислотой

1 — препарат 5/70; 2 — препарат 6/73;
3 — препарат 7/77; 4 — препарат 8/78

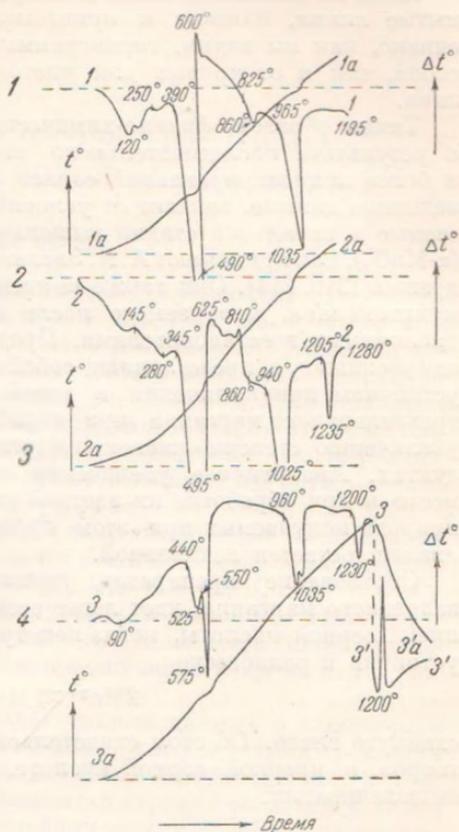
выщелачивания осадка. Величина площади второго эффекта, при $480-510^\circ$ здесь значительно преобладает над величиной площади первого эффекта при $340-475^\circ$. Вместо ясно выраженного экзотермического эффекта при 805° предыдущих кривых здесь имеется лишь слабый намек на него при 800° . Последний препарат дал на рентгенограмме размытые линии, по своему положению близкие к криptomелану.

Осадок, оставшийся после отделения третьей части его, послужившей для изготовления препарата 7/77, был подвергнут дальнейшей обработке

10%-ной серной кислотой до прекращения окрашивания раствора. После этого был получен препарат 8/78 активной двуокиси с термограммой 4—4 (фиг. 99), типичной для γ - MnO_2 , с ясно выраженным экзотермическим эффектом перехода γ - MnO_2 в β - MnO_2 при 325—360°. В отличие от термограммы предыдущих образцов первый и второй эндотермические эффекты, отвечающие разложению вещества, почти слились. Между ними сохранился лишь перелом около 510°. По своей физико-химической природе последний препарат вполне аналогичен препарату 8/8 (табл. 24) активной MnO_2 , полученному аналогичным образом по давшему рентгенограмму γ - MnO_2 .

Таким образом, для термограмм первых трех рассмотренных препаратов типично наличие в области температур 350—500° эндотермического эффекта, площадь которого по мере возрастающего количества обработок серной кислотой уменьшается. Так как такая обработка связана с постепенным удалением ионов трехвалентного марганца, то наличием последних и вызвано присутствие этого эффекта на термограмме. Одновременно с увеличением числа обработок серной кислотой происходит также исчезновение экзотермического эффекта около 800° и следующего за ним эндотермического отклонения дифференциальной кривой.

Подобно препаратам, получаемым при выщелачивании β -курнакита 40%-ной серной кислотой, препараты, образующиеся после выщелачивания 25%-ной кислотой, также устойчивы. При кипячении с водой они не разлагаются. Об этом свидетельствует, например, термограмма (кривая 2—2 фиг. 100) препарата 10/93 после кипячения препарата 5/70 с водой; 3 — препарат 11/94, после кипячения препарата 5/70 с азотной кислотой (табл. 40), полученного после 30-часового нагревания с водой препарата 5/70. Эта термограмма, как видно из сопоставления, вполне аналогична термограмме исходного препарата (кривая 1—1 фиг. 99). Как и в предыдущем случае, при обработке препаратов азотной кислотой происходит увеличение степени окисления марганца. Этому соответствует уменьшение площади первого эндотермического эффекта на термограмме. В качестве примера нами приводится препарат 11/94 состава $MnO_{1,98} \cdot 0,45H_2O$ (табл. 40), полученный после 30-часового кипячения препарата 5/70 с азотной кислотой (1 : 2). Как видно из сопоставления, термограмма последнего препарата (кривая 3—3 фиг. 100) отличается от таковой для исходного (кривая 1—1,



Фиг. 100. Термограммы препаратов, полученных при выщелачивании β -курнакита серной кислотой, после кипячения их с азотной кислотой и водой

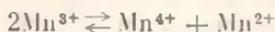
1 — препарат 9/92, после кипячения препарата 1/88 с азотной кислотой; 2 — препарат 10/93, после кипячения препарата 5/70 с водой; 3 — препарат 11/94, после кипячения препарата 5/70 с азотной кислотой

фиг. 99) значительно меньшей площадью первого эндотермического эффекта при 440—525°, отсутствием изменения в ходе кривой в области 805—830° и появлением небольшого раздвоения (при 1035°) эндотермического эффекта при 940—1040°.

Хотя на рентгенограммах препаратов 1/88, 2/89 и 7/77 и имеются размытые линии, близкие к криптомелану или так называемой α - MnO_2 , однако, как мы видим, термограммы их резко различаются как между собой, так и от кривых для чистого синтезированного нами криптомелана.

Таким образом, физико-химическая природа препаратов, получаемых в результате последовательного выщелачивания β -курнакита 25%-ной и более концентрированной серной кислотой, как свидетельствуют приведенные данные, зависит от условий проведения опыта. Продукты, получаемые в начальной стадии выщелачивания, не отвечают криптомелану (α - MnO_2), как принимают А. И. Заславский, М. К. Мельникова и Ю. Д. Кондрашев [210, 211]. Они также не идентичны препаратам гидратированного криптомелана, получаемого после восстановления перманганата калия различными восстановителями. Продукты эти не являются, повидимому, однофазными, а представляют собой смеси соединений особого типа. Они устойчивы при кипячении с водой и разлагаются с удалением ионов трехвалентного марганца при обработке серной кислотой, что ведет к увеличению степени окисления марганца в получаемых конечных продуктах. Аналогичное увеличение степени окисления марганца имеет место и при обработке их азотной кислотой, однако физико-химическая природа получаемых при этом продуктов, как показывает термический анализ, остается неизменной.

Образование препаратов, заключающих в своем составе ионы трехвалентного марганца, идет легче всего в растворах с большой концентрацией серной кислоты, когда ион трехвалентного марганца сравнительно устойчив и в равновесии



сдвинуто влево. Об этом свидетельствует вишнево-красная окраска растворов в крепкой серной кислоте, получаемая при последовательном выщелачивании.

В. ВЫВОДЫ

В общем можно сказать, что препараты, получаемые в результате последовательного выщелачивания β -курнакита 25 и 40%-ной кислотой, по своей физико-химической природе не отвечают криптомелану или α -модификации MnO_2 , как это принимается некоторыми авторами. Термограммы их резко отличаются от термограмм криптомелана и указывают на то, что они не однофазны, а представляют собой смеси. В качестве отдельных составляющих этих смесей являются, повидимому, полиперманганиты трехвалентного марганца, дающие решетку, близкую к криптомелану. Наряду с перманганитами трехвалентного марганца препараты содержат в себе также соединения четырехвалентного марганца. Приведенные данные намечают путь к исследованию имеющихся здесь сложных соотношений, которые требуют дальнейшего изучения.

ХVII. О ПРИРОДЕ ВОДЫ В ГИДРАТИРОВАННОЙ ДВУОКСИ МАРГАНЦА И ПОЛИПЕРМАНГАНИТАХ

А. ОБЩИЙ ОБЗОР

Как следует из приведенных выше данных, препараты, отвечающие гидратированной двуокиси марганца, могут быть получены в чистом виде только при определенных методах синтеза и соблюдении вполне определенных условий. При применении многих методов получения гидратированной двуокиси, рекомендуемых в литературе, обычно получаются смеси ее с полиперманганитами или чистые полиперманганиты. Поэтому к большинству данных, приводимых в литературе о содержании воды в различных препаратах двуокиси марганца и о существовании у нее определенных гидратов, необходимо подойти весьма осторожно.

Некоторые авторы считают, что искусственная двуокись марганца образует с водой ряд гидратов определенного состава. Состав этих гидратов выражают общей формулой $MnO_2 \cdot nH_2O$, где $n = 2, 1, 2/3, 1/2$ и $1/4$. Другие отрицают существование таких гидратов, полагая, что вода, содержащаяся в двуокиси, не связана с нею химически, а является гигроскопической или адсорбционной. В природе образцы двуокиси встречаются с разным содержанием воды.

Сопоставление имеющихся экспериментальных данных о содержании воды в приготовленных различными методами и в различных условиях препаратах гидратированной двуокиси марганца свидетельствует о том, что это содержание в сильной степени зависит от условий синтеза и в общем не отвечает стехиометрическим соотношениям между водой и двуокисью.

Однако некоторые авторы, как уже указывалось выше, допускают существование здесь ряда гидратов определенного стехиометрического состава, образующихся при синтезе в определенных условиях. Имеются указания [184] на то, что высший из принимаемых здесь гидратов — двухводный гидрат $MnO_2 \cdot 2H_2O$ — может быть получен взаимодействием порошка перманганата калия с крепкой серной кислотой и выливанием полученной смеси после прекращения выделения кислорода в большой объем воды. Полученные этим методом препараты, согласно нашим данным, являются обычно не чистыми препаратами гидратированной двуокиси, а ее смесью с некоторым количеством криптомелава (см., например, кривую I—I фиг. 92 для препарата 5/7 и стр. 262).

Наиболее многочисленны литературные указания на существование одноводного гидрата двуокиси $MnO_2 \cdot H_2O$, образование которого наблюдали, например, при гидролизе серноокислых солей четырех- и трехвалентного [23] марганца.

Согласно данным других авторов, одноводный гидрат получается при окислении солей закиси марганца перманганатом калия, а также при окислении гидрата закиси марганца в щелочной среде перекисью водорода. Как было показано нами выше, в первом из указанных случаев в зависимости

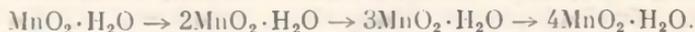
от условий может образоваться не чистая двуокись марганца, а ее смесь с криптомеланом (см. кривые 1—1 и 2—2 фиг. 87 для препаратов 9/79 и 10/80 и табл. 36). Во втором же случае в зависимости от условий может получиться или гидрогаусманитовый твердый раствор (см., например, термограммы препаратов 1/28, 2/83 и 3/25а на фиг. 12 и табл. 6), или же манганит (см. термограммы препаратов 1/27, 2/26а и 3/32а на фиг. 24 и табл. 12).

Имеются также указания [41] на образование одноводного гидрата и при следующих условиях: при окислении низших гидроокислов марганца кислородом воздуха в присутствии щелочи как катализатора, при электролизе азотнокислых и уксуснокислых растворов солей закиси марганца, а также при восстановлении нагретого раствора перманганата калия сернистым газом [69]. Существование одноводного гидрата как соединения определенного состава, отвечающего марганцоватистой кислоте, принимают, как мы видели выше, также Билль и Ральфе [195].

Указывают также [41] на образование более бедного водой гидрата состава $MnO_2 \cdot \frac{2}{3}H_2O$ при гидролизе осадка, образованного взаимодействием перманганата калия с серной кислотой, и высушивании его над концентрированной серной кислотой.

При изменении условий синтеза могут быть получены и менее водные гидраты. Так, при высушивании осадка, полученного по последнему методу не над серной кислотой при комнатной температуре, а при 100° , состав образующегося препарата отвечает полугидрату двуокиси марганца ($MnO_2 \cdot \frac{1}{2}H_2O$).

По Райту и Менке [43], при обезвоживании имеет место постепенный переход по схеме



Наряду с допущением существования для двуокиси марганца гидратов определенного стехиометрического состава, устойчивых в определенных условиях, некоторые авторы принимают, что вода в гидратированной двуокиси связана не стехиометрически и удаляется при нагревании непрерывно.

Ван Беммелен [189] и другие авторы [41] в результате исследования гидратированных образцов, полученных окислением растворов соли закиси марганца гипохлоритами и гидролизом сервокислой соли четырехвалентного марганца, нашли, что содержание воды в них не отвечает составу определенных гидратов, а зависит от физических свойств, возраста и сушки препаратов.

Друкер и Хютнер [185], определяя содержание воды в препаратах, полученных после выдерживания при различных температурах осадка двуокиси, образовавшегося при осаждении раствора соли закиси марганца персульфатом калия, нашли, что потеря воды в них идет непрерывно. Поэтому нельзя допустить здесь существования гидратов определенного состава. На такое непрерывное с повышением температуры удаление воды из синтетических препаратов двуокиси указывают и другие авторы [23].

Как мы уже указывали, препараты, изученные Друкером и Хютнером [185], не могли отвечать чистым препаратам гидратированной двуокиси марганца, а представляли собой, как показано нами (см. кривую 2—2 фиг. 81 для препарата 2/1, табл. 36), смесь двуокиси с криптомеланом. То же можно с уверенностью сказать и относительно второго препарата Ван Беммелена, полученного гидролизом $Mn(SO_4)_2$ (см. кривые 1—1 и 2—2 фиг. 92 для препаратов 5/7 и 6/7в, табл. 39).

Изобарическое обезвоживание одноводного гидрата, проведенное Биллем и Ральфом [195] при давлении 10 мм Hg, показало, что оно также

идет непрерывно. Такой ход пзобар, как полагают, возможно вызван процессом внутренней перегруппировки марганцоватистой кислоты, идущим уже при сравнительно невысоких температурах.

Изобарическое обезвоживание при давлении 10 мм Hg ряда синтетических, приготовленных различными методами, гидратированных препаратов двуокиси марганца было проведено также Симоном и Фехером [234]. Состав этих препаратов, высушенных при 100° или высушенных с применением ацетона при обыкновенной температуре, отвечал в среднем формуле $MnO_2 \cdot 0,49H_2O$.

Однако не все исследованные авторами препараты могут считаться несомненно отвечающими чистым препаратам гидратированной двуокиси. Так, например, лишь при вполне определенных условиях препараты, полученные окислением бромом аммиачных растворов солей закиси марганца, отвечают гидратированной двуокиси. При таком окислении могут быть получены и препараты, отвечающие гидрогаусманитовому твердому раствору (см. препарат 8/10, табл. 6 п термограмму I—I фиг. 14). Препараты, полученные при окислении персульфатом аммония, могут содержать в своем составе некоторое количество полиперманганита (см. препарат 1/5, табл. 36 п термограмму I—I фиг. 81).

Полученные авторами изобары обезвоживания оказались для всех препаратов непрерывными, без наличия каких-либо ступеней или перегибов, что указывало бы на присутствие определенных стабильных гидратов со стехиометрическим соотношением между двуокисью марганца и водой. Авторы считают, что при нагревании выше 130° очень сильно проявляются процессы старения, которые могут привести к одновременному сосуществованию непрерывного ряда различных, в различной степени постаревших, гидратов и окислов, растворенных друг в друге, так что методом изобарического обезвоживания не может быть установлено наличие определенных ступеней гидратации. По мнению авторов, вода во всех исследованных препаратах образует с двуокисью марганца твердые растворы примерно одинаковой концентрации (0,4—0,5 моля на 1 моль MnO_2) и является по своей природе связанной коллоидно-химическими силами. Сравнительно небольшое содержание воды в препаратах, высушенных ацетоном, указывает на лиофобный характер воды в системе $MnO_2 - H_2O$.

Процесс старения этих препаратов заключается в удалении из них воды и образовании кристаллической решетки безводной двуокиси марганца.

По мнению Дюбуа [86, стр. 458], вода в исследованных им препаратах α -модификации двуокиси марганца является адсорбированной. Исследованные им препараты, судя по применявшимся методам приготовления, представляли собой в действительности, как показано нами выше, не чистую двуокись, а криптомелан или его смеси с двуокисью марганца.

И. Т. Данильченко [235] изучил методом третьего компонента ряд синтетических препаратов, полученных восстановлением перманганата калия перекисью водорода в щелочной и кислой среде и окислением углекислого марганца хлором. Автор пришел к выводу, что гидратированная двуокись марганца всегда содержит часть своей воды в химически связанном состоянии. Состав двуокиси марганца, полученной восстановлением перекисью водорода перманганата калия в щелочной среде, отвечает, согласно мнению автора, формуле $MnO_2 \cdot 2H_2O$. Это соединение метастабильно и при переходе в устойчивое состояние дегидратируется.

Наряду с $MnO_2 \cdot 2H_2O$ автор принимает существование также гидратов $MnO_2 \cdot H_2O$ и $2MnO_2 \cdot H_2O$ и считает, что взгляд на свежесажденную гидратированную двуокись как на продукт, состоящий только из ангидрида и нехимически связанной воды, должен быть отвергнут.

Как показано нами выше, при восстановлении перманганата калия перекисью водорода в щелочной среде образуется криптомелан (см. кривую 1—1 фиг. 67 для препарата 1/9). При аналогичном же восстановлении кислотных растворов в случае недостаточной кислотности раствора получаются смеси криптомелана с двуокисью марганца. Таким образом, препараты, применявшиеся П. Т. Данильченко при его исследованиях, представляли собой не гидратированную двуокись марганца, а криптомелан или его смеси с двуокисью марганца.

О том, что часть воды в гидратированной двуокиси может быть связана более прочно, химически, свидетельствуют исследования [41] магнитной восприимчивости гидратированной двуокиси, которая оказалась почти вдвое больше, чем у безводной. Вода же, как известно, обладает диамагнитными свойствами. Глемзер [236] в результате исследования диэлектрической постоянной некоторых образцов гидратированной двуокиси установил, что основная масса воды в них связана капиллярно и осмотически. Однако вода, остающаяся в них выше 400° , связана более прочно, чем вода адсорбционного типа.

Согласно данным многих авторов [189, 195, 234], в системе $MnO_2 - H_2O$ не образуется стабильных химических соединений определенного состава, и вода при обезвоживании препаратов гидратированной окиси удаляется непрерывно. Аналогичный процесс постепенного удаления воды происходит [237], повидимому, и у природных образцов гидратированной двуокиси в ряду: вад \rightarrow псиломелан \rightarrow лептонематит. В связи с этим обычно принимают, что в природе не имеется определенных гидратов двуокиси марганца со стехиометрическим соотношением компонентов и что в стабильном конечном состоянии система, состоящая из двуокиси марганца и воды, стремится к разделению на две не зависящие друг от друга фазы — безводную двуокись и воду, так как такая система обладает наименьшим запасом свободной энергии. Однако А. Г. Бетехтин [17, 18] в результате химического и миксераграфического изучения продуктов окисления природных силикатов (главным образом родонита), а также карбонатов марганца (родохозита, манганокальцита) принимает существование коллоидальной двуокиси марганца в виде природной марганцоватистой кислоты, как свободного гидрата $MnO_2 \cdot nH_2O$. Это соединение названо автором по имени академика В. И. Вернадского вернадитом. Вопрос о физико-химической природе вернадита рассматривается нами ниже.

Б. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для решения вопроса о наличии в системе $MnO_2 - H_2O$ определенных гидратов и о природе связи воды в этой системе многими авторами, как мы видели выше, были проведены опыты по определению изменения содержания воды в зависимости от температуры у приготовленных различными методами препаратов. Авторы обычно приводят лишь данные по содержанию в исследованных препаратах марганца, активного кислорода и воды, что, как мы видели, совершенно недостаточно для их физико-химической характеристики. При одном и том же содержании воды, марганца и активного кислорода эти препараты могут отвечать или одной из модификаций двуокиси (β - или γ - MnO_2), или чистому полиперманганиту, или же смеси этих фаз. В частности, препараты, исследованные Друкером и Хютнером [185], полученные или осаждением персульфатом калия, а возможно также, что и препараты, применявшиеся Симоном и Фехером [234], как показали наши исследования, не отвечали чистой гидратированной двуокиси, а представляли собой смеси двуокиси с криптомеланом. Аналогичное замечание можно сделать и относительно святетиче-

ских препаратов, исследованных Франке и Фрейтагом [23]. Хотя последние авторы и не приводят условий синтеза, применявшихся ими при исследовании препаратов, однако высокое содержание калия в них служит указанием на наличие в этих препаратах криптомелана.

Объекты, исследованные П. Т. Данильченко [235] и полученные восстановлением перманганата калия перекисью водорода, представляли собой, как следует из данных, приведенных нами выше, не гидратированную двуокись марганца, а криптомелан. Препараты же, полученные аналогичным путем, но при восстановлении в кислом растворе, отвечали смесям криптомелана и двуокиси марганца. Таким образом, большинство данных о природе связи воды в гидратированной двуокиси марганца, приводимых в литературе, на самом деле должно быть отнесено не к препаратам чистой двуокиси марганца, а к смесям ее с криптомеланом или даже к чистому криптомелану.

Нами для изучения природы связи воды в системе MnO_2-H_2O были выбраны образцы, которые на основании их подробного физико-химического изучения действительно оказались гидратированными препаратами двуокиси марганца. При термической обработке таких препаратов при все возрастающих температурах они претерпевают двоякого рода изменения: вначале при низких температурах они теряют только воду, а затем при дальнейшем повышении температуры одновременно с водой начинается потеря активного кислорода.

Наряду с термограммами для некоторых исследованных образцов нами были получены также и изотермы обезвоживания, т. е. кривые время — потеря воды и диаграммы состав — температура.

На термограмме 2—2 (фиг. 45) образца пиролюзита 7/754 (табл. 18), содержащего 1,07% воды, не удаляемой при 100°, имеется небольшая эндотермическая волна, начиная от комнатной температуры до 203°, которая отвечает непрерывному удалению воды из вещества. Аналогичная эндотермическая волна, отвечающая непрерывному удалению воды, имеется и на кривой нагревания 3—3 (фиг. 45) образца пиролюзита 8/123 (табл. 18).

На термограммах 1—1 (фиг. 56) и 2—2 (фиг. 57), отвечающих образцам крупнокристаллической 1/211 (табл. 26) и тонкокристаллической 3/212 (табл. 26) электролитической двуокиси марганца, в области эндотермического эффекта удаления воды имеются переломы при 320° и 325° соответственно, которые указывают на изменение природы связи воды, удаляемой с повышением температуры. В данном случае в области переломов имеет место наложение двух эффектов: эндотермического эффекта удаления воды и экзотермического эффекта превращения $\gamma-MnO_2$ в $\beta-MnO_2$. Аналогичные переломы имеются и на термограммах других образцов синтетической гидратированной двуокиси. Так, например, на кривой 2—2 (фиг. 95) препарата 11/8 (табл. 39), полученного разложением перманганата калия концентрированной азотной кислотой и содержащего, как мы видели выше, незначительное количество примеси криптомелана, имеется перелом при 230°.

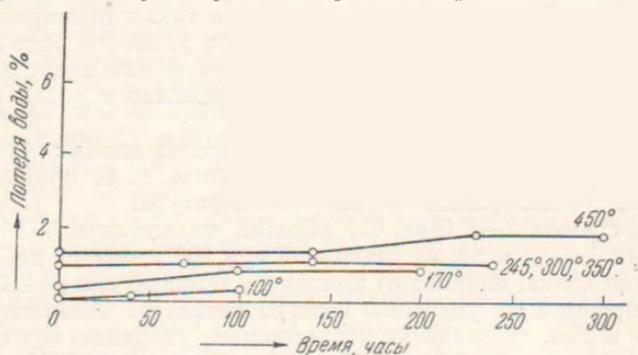
На термограммах чистых криптомеланов в области эндотермического эффекта удаления воды или совсем не наблюдается каких-либо переломов, как, например, у образцов 1/9, 4/68 (кривые 1—1 и 2—2 фиг. 62, табл. 28) и 5/216 (кривая 3—3 фиг. 63, табл. 28), или же, если таковые имеются, то они расположены при более низкой температуре, например, у образца 5/69 (кривая 3—3 фиг. 62, табл. 28) перелом наблюдается при 125°, а у образца 6/67 (кривая 1—1 фиг. 63, табл. 28) — при 175°.

Аналогичные переломы, отвечающие удалению воды и изменению природы связи ее с веществом, наблюдаются и на термограммах, отвечающих препаратам, представляющих собой смеси двуокиси

марганца и криптомелана. В качестве примера можно указать термограмму 1—1 (фиг. 95) с переломом при 215° , отвечающую препарату 10/65 (табл. 39), который представлял собой смесь двуокиси криптомеланом.

Как химические анализы, так и сопоставление на термограммах величины площадей эндотермических эффектов, отвечающих удалению воды из различных образцов природной и искусственной гидратированной двуокиси марганца, указывают на значительно более высокое содержание MnO_2 в синтетических препаратах и на более прочную связь ее в этих последних. Это подтверждается также изучением диаграмм состав — температура для соответствующих образцов (см. ниже).

Для упомянутых выше образцов природного пиролюзита 7/754 (табл. 18), электролитической двуокиси марганца крупнокристаллической 1/211 и тонкокристаллической 3/212 (табл. 26), а также для криптомелана 8/216 (табл. 28) нами были получены изотермы обезвоживания. Данные для природного образца 7/754 приведены на фиг. 101, а для остальных перечисленных препаратов были уже приведены ранее на фиг. 54, 55 и 64.



Фиг. 101. Изотермы образца природного пиролюзита 7/754

Из хода и расположения изотерм для образца 7/754 (фиг. 101) ясно виден скачок в потере воды при 450° .

Определение содержания активного кислорода и марганца в препаратах, полученных в результате обезвоживания при каждой данной температуре, позволило установить, что рассчитанное из этих данных число атом кислорода на 1 атом марганца начинает уменьшаться для образца пиролюзита 7/754 только при 500° , а для синтетических образцов такое уменьшение, правда незначительное по сравнению с исходными препаратами, наблюдается уже начиная с 245° . Из данных потери веса при изотермическом нагревании и наблюдаемого выше 245° изменения в содержании активного кислорода, определенного аналитически, была рассчитана потеря веса, отвечающая потере воды, а отсюда уже определялось ее общее содержание, не удаляемое при данной температуре.

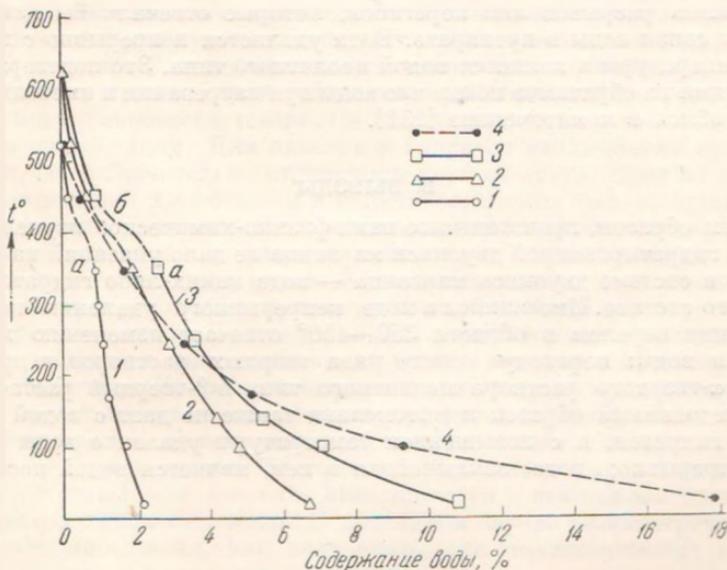
В табл. 41 приведено найденное таким образом процентное содержание воды в исследованных образцах при различных температурах. Наибольшее содержание воды в образцах, высушенных при 100° , отвечало препарату крупнокристаллической двуокиси 1/211 — 7,05% и криптомелану 8/216 — 9,3%.

Полученные данные представлены графически на фиг. 102 в виде диаграмм состав — температура 1, 2 и 3 для препаратов гидратированной двуокиси и диаграммы 4 — для криптомелана. Рассмотрение этих диаграмм показывает, что до 350° вода из всех образцов гидратированной двуокиси

Результаты определения содержания воды в различных образцах двуокиси марганца и в криptomелане при различных температурах термической обработки

№ п/п	Температура обработки, °С	Содержание воды, %			
		1. Пирролюзит 7/754 (см. табл. 18)	2. Электролитическая двуокись, тонкокристаллическая 3/212 (см. табл. 26)	3. Электролитическая двуокись, крупнокристаллическая 1/211 (см. табл. 26)	4. Криptomелан 8/216 (см. табл. 28)
1	20	2,08	6,70	10,80	17,9
2	100	1,70	4,82	7,05	9,3
3	140	—	4,17	5,45	—
4	170	1,20	—	—	5,1
5	245	1,04	2,92	3,53	3,3
6	300	0,92	—	—	—
7	350	0,84	1,90	2,64	1,70
8	450	0,17	0,64	0,90	0,51
9	500	0,00	—	—	—
10	525	—	0,23	—	0,00
11	550	—	—	—	0,00
12	625	—	0,60	0,00	—

удаляется непрерывно. Выше 350° наблюдается явное изменение хода непрерывных кривых; в ходе их имеется перелом *a—б*, отвечающий изменению природы связи воды в препаратах. Полное удаление воды из природ-



Фиг. 102. Диаграммы состав — температура препаратов гидратированных двуокиси марганца и криptomелана

1 — образец 7/754 природного пирролюзита; 2 — образец 3/212 электролитической «тонкокристаллической» двуокиси марганца; 3 — образец 1/211 электролитической «крупнокристаллической» двуокиси марганца; 4 — препарат 8/216 криptomелана

ного пирролюзита 7/754 имело место при 500°. Искусственные препараты электролитической двуокиси более прочно удерживают последние остатки воды, и полное удаление ее наблюдалось здесь лишь при 625°. В вакууме полное обезвоживание образца тонкокристаллической электролитической двуокиси 3/212 имело место уже при 425°.

Таким образом, рассмотрение диаграмм состав — температура для исследованных образцов, так же как и предыдущее рассмотрение соответствующих термограмм для этих образцов, указывает, что природа связи содержащейся в них воды не одинакова и может быть отнесена к двум различным типам. К первому из них, называемому нами α -твердыми растворами, относится вода цеолитового типа, которая непрерывно удаляется из вещества при нагревании его до 350° . Ко второму типу, называемому нами β -твердыми растворами, должна быть отнесена вода, связанная с веществом более прочно. Она удаляется выше 350° . На диаграммах состав — температура в области $350\text{—}450^\circ$ наблюдается разрыв *a—б*. Этот разрыв связан с началом выделения более прочно связанной воды из β -твердого раствора. Вода, заключенная в рассматриваемых образцах двуокиси марганца, почти не оказывает заметного влияния на характер ее рентгенограмм.

Выделение воды из β -твердого раствора идет также непрерывно с повышением температуры, и полное ее удаление имеет место при 625° . Некоторым подтверждением полученных нами результатов могут служить данные по исследованию диэлектрической постоянной некоторых образцов гидратированной двуокиси марганца, полученные Глемзером [236], указывающие, что связь воды, удерживаемой выше 400° , более прочна, чем таковая для воды, удаляемой ниже этой температуры.

Рассмотрение диаграммы состав—температура 4 (фиг. 102), отвечающей препарату криптомелана 8/216, показывает, что на ней нет ясно выраженных разрывов или перегибов, которые отвечали бы изменению природы связи воды в препарате. Вода удаляется непрерывно с повышением температуры и является водой цеолитного типа. Это подтверждается указаниями на обратимое поведение воды при нагревании и имеющий место ионный обмен в криптомелане [131].

В. ВЫВОДЫ

Таким образом, произведенное нами физико-химическое изучение препаратов гидратированной двуокиси марганца не дало указаний на существование в системе двуокись марганца — вода каких-либо гидратов определенного состава. Имеющийся в ходе непрерывного удаления воды при нагревании перелом в области $350\text{—}450^\circ$ отвечает изменению характера связи воды: переходу одного ряда твердых растворов в другой, а именно α -твердого раствора цеолитного типа в β -твердый раствор.

Исследованный образец криптомелана также не дает с водой определенных гидратов, и с повышением температуры удаление воды из него идет непрерывно; вода, заключенная в нем, является водой цеолитного типа.

XVIII. ТЕРМИЧЕСКАЯ ДИССОЦИАЦИЯ ОКИСЛОВ МАРГАНЦА

А. ОБЩИЙ ОБЗОР

В случае диссоциации твердого вещества (гидрата, окисла, карбоната и т. п.) с образованием новой твердой фазы и выделением газообразного продукта процесс происходит таким образом, что каждой данной постоянной температуре отвечает определенное парциальное давление — упругость диссоциации твердого вещества. Величина последней представляет важную числовую характеристику состояния системы, и методы, основанные на измерении упругости диссоциации, нашли широкое применение для изучения самых разнообразных классов веществ.

Из экспериментально полученных величин упругости диссоциации могут быть подсчитаны значения сродства и тепловых эффектов реакций, что дает возможность судить об энергетических изменениях в состоянии изучаемой системы. Однако термодинамические законы, применяемые при этих подсчетах, приложимы к состояниям действительного равновесия, когда подход к равновесию «сверху» и «снизу» дает одни и те же значения упругости диссоциации. Для окислов и гидратов наблюдаемые при этом упругости часто значительно отличаются друг от друга. Одна из причин такого расхождения заключается в наличии активных фаз, принимающих участие в процессе диссоциации и имеющих, как известно, максимальную упругость разложения. Активность может быть обусловлена не только существованием вещества в различных модификациях, но и различиями в степени его упорядоченности, дисперсности, наличием дефектов и натяжений в решетке и пр. При наличии фаз различной степени активности изменение упругости диссоциации дает обычно некоторое промежуточное значение давления. Часть приводимых в литературе тензиметрических данных и представляют собой, повидимому, такие промежуточные значения. Таким образом, данные для теплот образования окислов и гидрокислов могут иметь вполне достоверное значение лишь в том случае, если они получены для веществ, находившихся в неактивном полностью закристаллизованном состоянии. В противном случае тензиметрические и термохимические данные, как полученные для промежуточных состояний, имеют лишь относительное значение.

Вследствие аморфного состояния фаз, образующихся в результате диссоциации, часто наблюдаются значительные расхождения между величинами упругости диссоциации, получаемыми экспериментально и рассчитанными термодинамически, как это показано, в частности, для процесса диссоциации гидратированной окиси магния [238].

Таким образом, на величину упругости диссоциации значительное влияние могут оказывать степень дисперсности вещества и образование его в активном состоянии, обусловленном наличием различных неправильностей в его решетке [239]. В результате этого, как указывает В. А. Киреев [240], наблюдается существенное повышение значений свободной энергии

для веществ, находящихся в активном состоянии. В частности, это явление наблюдалось в последнее время Я. И. Герасимовым, Т. Н. Резухиной [241] при изучении равновесий, имеющих место при восстановлении водородом некоторых вольфраматов и молибдатов.

Этим обстоятельством могут быть объяснены также значительные расхождения в величине тепловых эффектов разложения образцов двуокиси марганца различного происхождения, найденные Спмонсенем [242] подсчетом из теплот сжигания их с парафиновым маслом.

Нами найдено, что образующаяся после диссоциации вещество частично находится в аморфном состоянии. В качестве примера можно указать на результаты рентгеновского анализа продуктов нагревания трех образцов природных манганитов при 410° , приведенные в табл. 14 (стр. 107). После 30-минутного нагревания во всех образцах исчезли линии исходного манганита, и лишь в одном из них появились размытые линии α -курнакита. Один из исследованных образцов (образец 8/66) даже после 30-часового нагревания не дал линий на рентгенограмме.

Твердые фазы, образующиеся при диссоциации, в активном состоянии имеют некоторое количество избыточной свободной энергии. Уже при охлаждении таких фаз может происходить выделение тепла, вызванное превращением образовавшейся твердой фазы в более стабильное состояние. В качестве примера можно указать на экзотермический эффект при 423° на приведенной ранее кривой охлаждения $3'-3'$ (фиг. 2) активной закиси марганца, полученной для продукта нагревания шавелевокислого марганца в вакууме. Экзотермические эффекты, связанные с выделением избыточной энергии из образовавшейся в результате диссоциации новой фазы, наблюдались нами и у других веществ, в частности у природного углекислого магния (магнезита).

Каждой данной температуре отвечает вполне определенная упругость диссоциации вещества. Если вещество при данной температуре не диссоциирует, то это происходит оттого, что парциальное давление выделяющегося газа в окружающем пространстве больше того, которое отвечает состоянию равновесия, или же оттого, что скорость процесса диссоциации при данной температуре очень незначительна. Согласно общепринятому предположению, при повышении температуры диссоциация химического соединения, образованного двумя какими-либо веществами или элементами, при отсутствии твердых растворов идет последовательно, скачками, проходя через все те промежуточные химические соединения, которые образуются в данной системе.

1. Термическая диссоциация различных окислов марганца

Вопрос о термической устойчивости различных форм окислов марганца при низких температурах рассмотрен с термодинамической точки зрения С. А. Щукаревым [243]. Согласно автору, в тех случаях, когда металл дает несколько окислов дальтонидного типа, граница недоокисей (способных деметаллизироваться) и граница неустойчивых при низких температурах высших окислов (способных деоксидироваться) могут определяться термодинамическими свойствами, а также энергетикой как простых тел, так и окислов, ими образуемых. Для марганца такими границами, отвечающими минимуму энергии на соответствующих кривых, являются при низких температурах MnO и MnO_2 .

Упругости диссоциации двуокиси и трехокиси марганца уже при сравнительно невысоких, легко получаемых в лабораторных условиях температурах достигают таких значений, которые могут быть непосредственно измерены и использованы для соответствующих теоретических подсчетов.

Упругости же диссоциации гаусманита и закиси марганца столь незначительны при средних значениях температур, что практически не могут быть определены, и их значения могут быть получены только расчетным путем из соответствующих термохимических данных.

а) *Термическая диссоциация двуокиси марганца.* Упругость диссоциации двуокиси марганца при комнатной температуре весьма мала. В результате термодинамического подсчета из электрохимических данных для упругости диссоциации двуокиси при 18° найдено [41] значение $6,3 \cdot 10^{-23}$ атм. При повышении температуры упругость диссоциации постепенно возрастает, и по достижении определенного предела двуокись разлагается с образованием β -курнакита. Последний при дальнейшем повышении температуры в свою очередь разлагается, давая гаусманит.

Значения величины упругости диссоциации двуокиси марганца различного происхождения и температуры начала разложения ее в разных условиях весьма расходятся у отдельных авторов.

Для начала разложения двуокиси при нагревании на воздухе разные авторы [41] дают значения температур, колеблющиеся в очень широких пределах от 230 до 650° . По Мейеру и Рётгерсу [244], двуокись марганца, полученная термическим разложением азотнокислого марганца и прокаленная при 500° , начинает разлагаться при 530° при нагревании на воздухе и при 565° при нагревании в кислороде. Обратного поглощения кислорода при охлаждении авторы не наблюдали.

В противоположность указанным выше авторам Аскенази и Клоновский [245] нашли, что процесс распада двуокиси марганца обратим. Для препарата осажденной гидратированной двуокиси (подробных данных о способе приготовления авторы не приводят), прогретого предварительно при 230° сначала в вакууме, а затем в кислороде, авторы при 382 , 448 и 478° нашли упругости диссоциации равными соответственно 23 , 125 и 200 мм Hg.

В дальнейшем для двуокиси, полученной термическим разложением азотнокислого марганца, было найдено [246] статическим методом, что упругость при 572° равна 816 мм Hg. Для двуокиси, осажденной из кислого раствора азотнокислого марганца хлорновато-кислым калием, давление, равное 1 атм., получилось при 420° .

Процесс диссоциации двуокиси марганца при нагревании на воздухе изучали также Сайто [64] и другие авторы. В частности, Друкером и Хютнером [185] было проведено изучение упругости диссоциации препаратов двуокиси марганца, полученных различными методами: термическим разложением азотнокислого марганца, окислением раствора последнего персульфатом калия, окислением раствора сернокислого марганца в концентрированной серной кислоте порошком перманганата калия и окислением сернокислого марганца в нейтральном и щелочном растворах бромной водой. Для полученных ими в результате синтеза различных препаратов двуокиси и даже для препаратов, прогретых при 300° , суммарное содержание воды и примеси солей, не удаляемых промыванием, доходило до $8,2\%$. Авторы полагают, что содержащийся в препаратах калий находился в них в виде сернокислой соли, которая была адсорбирована осадком и в пределах температур исследования являлась индифферентной примесью, не оказывающей влияния на поведение двуокиси. Препараты, получаемые при окислении соли закиси марганца персульфатом калия (препарат 1/5, табл. 36) и окислением раствора сернокислого марганца в концентрированной серной кислоте порошком перманганата калия (препарат 1/4, табл. 39), т. е. методами, применявшимися авторами, как показывают данные нашего термического анализа (см. термограммы I—I фиг. 81 и I—I фиг. 91), не отвечают чистой двуокиси марганца, а представ-

ляют собой смеси последней со значительным количеством криptomелана. Поэтому данные, полученные Друкером и Хютнером для препаратов, приготовленных указанными методами, отвечают не чистой двуокиси, а смеси ее с криptomеланом. Вопрос же о физико-химической природе препаратов, полученных авторами окислением раствора сернокислой соли закиси марганца, остается открытым, так как физико-химическая природа их зависит от условий окисления. Так, например, один из препаратов (препарат 8/10, табл. 6), синтезированных нами окислением бромом, имел состав $MnO_{1,67} \cdot 0,10H_2O$ и по своей физико-химической природе отличался, как мы видели, не двуокисью марганца, а гидрогаусманитовому твердому раствору (см. выше, стр. 57).

В некоторых случаях различные авторы, приводя данные по термической диссоциации исследованных препаратов, не дают их подробной физико-химической характеристики, метода и условий осаждения. Поэтому эти результаты нельзя относить во всех случаях к чистой двуокиси марганца. Отсутствие соответствующих данных не позволяет также отнести исследованные препараты к определенной β - или γ -модификации. Достоверно лишь то, что препараты, полученные термическим разложением азотнокислого марганца, представляли собой β - MnO_2 .

Друкером и Хютнером было найдено [185], что физические свойства двуокиси, определяемые условиями ее получения, оказывают заметное влияние на величину упругости диссоциации. Так, например, упругость диссоциации, равная 125 мм Hg для компактных препаратов, полученных термическим разложением азотнокислой соли, достигалась около 530°, а для тонкодисперсных препаратов — уже при 450°. До 480° процесс диссоциации оказался обратимым, и подход к состоянию равновесия возможен как «снизу», так и «сверху». Выше этой температуры обратимость неполная.

Если в результате начавшегося распада двуокиси имеются налицо лишь две фазы MnO_2 и Mn_2O_3 , то теоретически при каждой данной температуре независимо от степени разложения должно устанавливаться одно и то же определенное давление равновесия. Авторами [185], однако, найдено, что даже для области температур, в которой процесс разложения может рассматриваться как обратимый, это не имеет места. Такое своеобразное поведение двуокиси при диссоциации, по их мнению, объясняется тем, что молекулы трехокиси марганца, получающиеся при разложении частиц MnO , образуют вокруг зерен двуокиси защитный слой из твердого раствора между указанными окислами, защитное действие которого при 360—400° настолько велико, что скорость разложения двуокиси равна почти нулю, и лишь дальнейшее повышение температуры до 500° ведет к ускорению процесса.

Экспериментальные данные Крюля [247] по разложению двуокиси марганца, полученные статическим методом посредством измерения объема кислорода, выделявшегося при данной температуре, показали, что температура начала разложения зависит от степени дисперсности вещества. Для мелкокристаллических образцов, полученных разложением азотнокислого марганца при 154°, начало заметного разложения лежит в интервале 500—550°. С повышением температуры скорость процесса разложения возрастает. Образующаяся при этом трехокись марганца начинает разлагаться лишь выше 900°.

Ход кинетических кривых разложения двуокиси марганца при 550° (изотермы: время — количество миллилитров выделявшегося кислорода) и трехокиси марганца при 950° почти прямолинейны, а при более высоких температурах эти кривые имеют логарифмический вид. При исследовании влияния величины поверхности и связанного с нею вопроса о скорости диффузии кислорода на распад окислов марганца было найдено, что для тонкоиз-

мельченных проб с одинаковой величиной зерна количество выделившегося кислорода в одинаковые промежутки времени пропорционально величине навески. Для препаратов с зерном различной величины (различного способа приготовления) или для грубых кристаллов количество выделившегося кислорода уже не пропорционально величине навески, так как с увеличением размеров зерна общая внешняя поверхность уменьшается, и выделение кислорода затруднено диффузией. Это подтверждается также опытами Друкера и Хютнера [185]. Влияние на температуру диссоциации наличия воды и примеси других веществ подробно не изучено.

Симон и Фехер [234] изучали процесс диссоциации препаратов двуокиси марганца при давлении кислорода 10 мм Hg. Препараты были получены окислением растворов хлористого марганца персульфатом и разложением перманганата калия серной кислотой. Выше было показано, что препараты, приготовленные как первым, так и вторым способом, не являются чистой двуокисью, а заключают в себе примесь перманганита (см. кривые 1—1 и 2—2 фиг. 81 для препаратов 1/5 и 2/1, табл. 36 и кривые (фиг. 92) для препаратов 5/7 и 6/7в, табл. 39).

Авторами установлено, что разложение двуокиси при указанном давлении начинается уже при 337° и идет до 612° с образованием, по мнению авторов, непрерывного ряда твердых растворов между MnO_2 и Mn_2O_3 . При более высоком нагревании начинает разлагаться и Mn_2O_3 с образованием в интервале 864—1185° непрерывного ряда твердых растворов между Mn_2O_3 и Mn_3O_4 . Последний окисел при нагревании выше 1185°, по мнению авторов, тоже разлагается, давая ряд твердых растворов (до состава $MnO_{1,17}$ при 1273°). До 500 и выше 950° процессы диссоциации вообще обратимы, хотя и неполностью.

Блюменталь [204] изучал полимеры упругости диссоциации природного пиролюзита и образцов «аморфной» и «кристаллической», как называет автор, модификаций двуокиси, полученных окислением раствора хлористого марганца хлорноватокислым калием и термическим разложением азотнокислого марганца. С уверенностью можно сказать, что лишь последние препараты отвечали чистой β -модификации двуокиси марганца, первые же, полученные окислением соли закиси марганца хлорноватокислым калием, аналогично нашему препарату 14/45 (табл. 36), как показывает его термический анализ (см. кривую 1—1 фиг. 90), должны были заключать примесь криптомелана. Исследованные образцы показали значительные расхождения в ходе политерм упругости диссоциации. Зависимость упругости диссоциации от температуры была для них представлена автором уравнением Нернста, но с различным значением входящих в него коэффициентов.

Дюбуа [86] нашел, что препараты его α -модификации, представлявшие собой, согласно нашим данным, или криптомелан или смеси его с двуокисью, начинают разлагаться уже при 250°. Проведенные нами опыты по измерению упругости диссоциации криптомелана (см. ниже стр. 326) показали, что нагревание его при 250° ведет лишь к непрерывному удалению из препарата воды. Упругость кислорода при этой температуре столь незначительна, что обычным путем не могла быть измерена. Таким образом, наблюдавшееся Дюбуа разложение препаратов его α -модификации MnO_2 (криптомелана) следует отнести за счет разложения примеси заключавшейся в препаратах тонкодисперсной двуокиси марганца. Образцы, отвечавшие β -модификации двуокиси марганца, разлагаются при значительно более высокой температуре, а именно около 600°.

По М. Числавли [248], как искусственная двуокись марганца, полученная окислением раствора азотнокислой соли закиси марганца хлорноватокислым калием, так и природный пиролюзит при достаточно длительном выдерживании при 480—490° дают давление кислорода, рав-

ное 760 мм Hg. Равновесие при диссоциации устанавливается столь медленно, что достижение его в практических условиях, по мнению автора, едва ли возможно. Обратное поглощение кислорода наблюдалось лишь у образцов природного пиролюзита и в незначительной степени — у искусственного препарата.

А. Ф. Капустинским и К. Баюшкиной [249] была измерена температура диссоциации $\beta\text{-MnO}_2$, полученной разложением азотнокислой соли закиси марганца. Измерения производились методом дифференциального термического анализа при четырех заданных давлениях.

Определения упругости диссоциации для препарата $\beta\text{-MnO}_2$ аналогичного происхождения были произведены также Е. П. Татиевской, Г. И. Чуфаровым и В. К. Антоновым [250].

При графическом изображении процессов изобарического и изотермического отнятия кислорода от пиролюзита вместо прямых линий, которые можно было бы ожидать для процесса диссоциации вещества по схеме

$$AB_{ТВ} = A_{ТВ} + B_{гв},$$

были получены [251, 59] наклонные кривые.

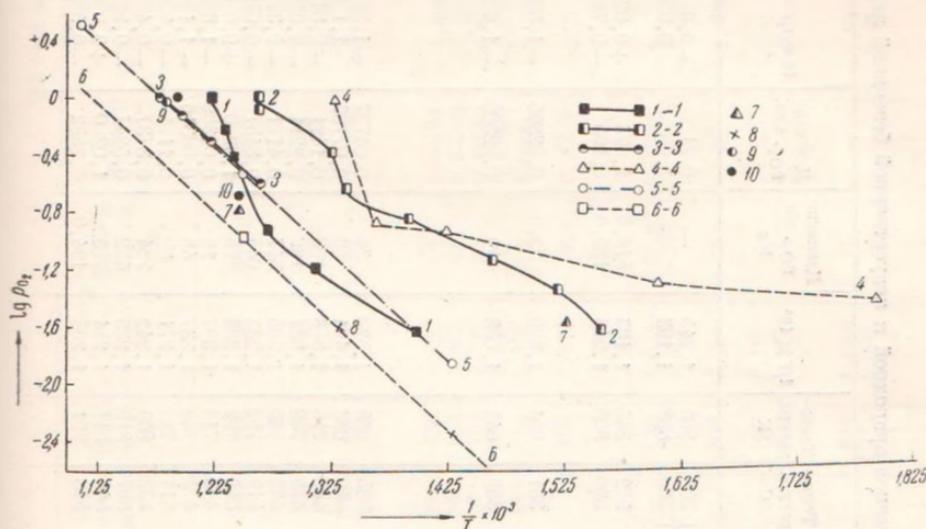
Было также найдено, что величина упругости диссоциации зависит не только от температуры, но и от метода приготовления препарата, а также от количества вещества, применяющегося при опытах. Последнее наблюдение, хотя и противоречит общезвестному положению о независимости упругости диссоциации от степени разложения при реакциях указанного выше типа, однако оно не является единичным. Аналогичное явление наблюдалось и для других окислов Гюттигом и сотрудниками [252] и др.

Наблюдаемые при диссоциации явления, как мы уже видели выше, объясняют [59, 185] образованием твердых растворов между MnO_2 и продуктом его распада, т. е. $\beta\text{-Mn}_2\text{O}_3$.

Однако рентгенографически [35, 185] здесь не удалось установить наличие твердых растворов. Помимо зависимости упругости диссоциации от количества разложенного вещества абсолютная величина упругости диссоциации для различных препаратов двуокиси марганца получается различной. Последнее приписывают [185] различной поверхностной активности препаратов, зависящей от способа их получения. Компактные препараты, получаемые, например, термическим разложением азотнокислого марганца, при одинаковых условиях проведения опытов показывают меньшее значение упругости диссоциации, чем рыхлые, получаемые осаждением двуокиси из водных растворов. Было также найдено [251], что некоторые образцы природной двуокиси могут быть превращены в более активные препараты в смысле увеличения их упругости диссоциации простым механическим истиранием; на другие образцы точно такое же воздействие или совсем не оказывало влияния или уменьшало их активность.

Считают [204, 251], что процесс диссоциации не протекает равномерно по всей массе вещества. Диссоциация в более активных центрах начинается при более низкой температуре, а по мере ее повышения образуются все новые и новые центры, вступающие в реакцию. Таким образом, при каждой данной температуре устанавливается некоторое среднее значение равновесия, и постепенное исчезновение более активных центров приводит к смещению равновесия. Возникновение активных центров связывают с наличием дефектов кристаллической решетки; Геруан и Слонам [251] считают, что после исчезновения имевшихся в кристаллах дефектов могут возникать новые дефекты. Кристалл пиролюзита, таким образом, ведет себя при разложении так, как физически неомогенное вещество. Однако, несмотря на работы, посвященные выяснению поведения пиролюзита при нагревании, наблюдаемые здесь явления не нашли еще полного объяснения.

Как мы видели выше, имеющиеся в литературе данные о диссоциации двуокиси марганца относятся к препаратам, полученным различными методами, и показывают значительные расхождения. Лишь часть имеющихся результатов касается диссоциации безводной β -модификации двуокиси марганца, полученной обычно термическим разложением азотнокислой соли закиси марганца; большая же часть работ относится к препаратам гидратированной двуокиси, которая, как мы показали выше, может быть получена в виде двух β - и γ -модификаций, и их смесей с полиперманганитами.



Фиг. 103. Графики зависимости $\lg p_{O_2}$ от $\frac{1}{T} \times 10^3$ при реакции диссоциации $4 MnO_2 \rightarrow 2 Mn_2O_3 + O_2$ для различных образцов безводной MnO_2 .

1—1 — пиролюзит природный, Влюменталь [204]; 2—2 — двуокись β - MnO_2 из нитрата, Блюменталь [204]; 3—3 — то же, Капустянский и Баюшкина [249]; 4—4 — природный пиролюзит, Чилашвита [248]; 5—5 — Симонсен [242], по расчету; 6—6 — Улих и Симонсен [45], по расчету; 7 — двуокись β - MnO_2 из нитрата, Друнер и Хютнер [185]; 8 — то же, Татневская, Чуфаров и Антонов [250]; 9 — то же, Сакур, Бар [246]; 10 — то же, Мейер, Рётгерс [244]

Так как вода и примеси оказывают значительное влияние на физико-химические свойства препаратов, в том числе и на упругость диссоциации, то результаты, относящиеся к последним препаратам, нельзя непосредственно сопоставлять с полученными для безводной β - MnO_2 .

В табл. 42 сведены данные по упругости диссоциации двуокиси марганца, полученные различными авторами для безводных образцов природного пиролюзита и β -модификации двуокиси, синтезированной термическим разложением азотнокислой соли закиси марганца. Здесь же для некоторых температур приведены соответствующие значения, полученные расчетным путем [45, 242]. Графически эти данные в координатах $\frac{1}{T} \times 10^3, \lg p_{O_2}$ изображены на фиг. 103.

Соответствующие данные для препаратов двуокиси марганца, синтезированных различными методами из водных растворов, приведены в табл. 43. Графически эти данные приведены в тех же координатах на фиг. 104.

Как показывает сопоставление кривых, приведенных на фиг. 103 и 104, в определении упругости диссоциации различных препаратов двуокиси

Данные различных авторов по упругости диссоциации образцов природной и искусственной безводной двуокиси марганца

№	Автор и литературная ссылка	Способ приготовления препарата двуокиси марганца	Метод исследования	Температура, °С	Температура, °К	$1/T \times 10^4$	Давление PO_2 , мм Нг	Давление PO_2 , атм.	K_{PO_2} , атм.	Примечание
1	Мейер, [244]	Термическое разложение азотнокислого марганца	По потере веса при нагревании	530	803	1,245	—	0,21	-0,67778	
2	Сакур, Бар [246]	То же	Статический	565	838	1,493	—	1,00	0,00000	
3	Друкер, Хютнер [185]	То же; прогрета в вакууме при 250°	»	572	845	1,483	816,0	1,074	+0,0388	Равновесие достигнуто
4	То же	То же, осажденная на асбесте	»	530	803	1,245	125,0	0,165	-0,78390	сублимации «сверху и снизу»
5	Блюменталь [204] (см. табл. 9)	«Кристаллическая» модификация, полученная термическим разложением азотнокислого марганца, прогрета при 560°	»	381	654	1,529	22,0	0,02895	-1,53839	
6	То же	То же	»	369	642	1,558	19	0,02500	-1,60206	
7	»	»	»	385	658	1,520	36	0,04737	-1,32451	
8	»	»	»	410	683	1,464	59	0,07763	-1,1996	
9	»	»	»	445	718	1,303	108	0,1421	-0,84739	
10	»	»	»	475	748	1,337	168	0,2211	-0,65550	
11	»	»	»	482	755	1,325	317	0,4171	-0,37975	
12	»	»	»	519	792	1,263	645	0,8487	-0,07125	
13	» (см. табл. 12)	Природный пиролюзит	»	519	792	1,263	775	1,0210	+0,01849	
14	»	»	»	443	716	1,397	48	0,02369	-1,62554	
15	»	»	»	475	748	1,337	48	0,04316	-1,19057	
16	»	»	»	514	787	1,271	89	0,14171	-0,93142	
17	»	»	»	532	805	1,242	284	0,3737	-0,42749	
18	»	»	»	537	810	1,235	452	0,5947	-0,22567	
19	А. Ф. Капустинский, К. Баюшкина [249]	Термическое разложение азотнокислого марганца	С дифференциальной термометрией	544	817	1,224	775	1,020	+0,00849	
				518	791	1,264	194,0	0,2552	-0,59312	

Таблица 42 (продолжение)

п/п №	Автор и литературная ссылка	Способ приготовления прекурсоров двуокиси марганца	Метод исследования	Температура, °C	Температура, градуса, °K	$1/T \times 10^3$	Давление P_{O_2} , мм Hg	Давление P_{O_2} , атм.	lg P_{O_2} , атм.	Примечание
20	А. Ф. Капустинский, К. Баюшкина [249]	Термическое разложение азотнокислого марганца	С дифференциальной термомарой	545	818	1,223	380,0	0,5000	-0,30403	
21	То же	То же	То же	565	836	1,196	569,0	0,7486	-0,12575	
22	»	»	»	575	848	1,179	747,5	0,8851	-0,00852	
23	М. Чилшвили [248]	Природный пиролюзит и термическое разложение азотнокислого марганца	»	217	490	2,041	20,0	0,02632	-1,57978	
24	То же	То же	»	285	558	1,792	30	0,03947	-1,40369	
25	»	»	»	350	623	1,605	42	0,05526	-1,25756	
26	»	»	»	430	703	1,422	90	0,11840	-0,92657	
27	»	»	»	460	733	1,364	405	0,13820	-0,85962	
28	»	»	»	480	753	1,328	760	1,0000	0,00000	
29	Е. П. Татлевская, Г. И. Чуфаров, В. К. Антонов [250]	Термическое разложение азотнокислого марганца	Статический	—	700	1,429	3,6	0,004737	-2,32450	Нагрев в течение 35 час.
30	То же	То же	»	—	750	1,333	20,0	0,02632	-1,57971	
31	Симонсен [242] (см. табл. 9)	»	Теоретический расчет	—	700	1,429	—	—	-1,852	
32	»	»	То же	—	800	1,250	—	—	-0,528	
33	То же	»	»	—	900	1,111	—	—	+0,496	
34	Улих и Симонсен [45] (см. табл. 10)	»	»	—	600	1,667	—	—	-4,46	
35	То же	»	»	—	800	1,250	—	—	-0,98	
36	»	»	»	—	1000	1,000	—	—	+0,92	

Данные различных авторов по упругости диссоциации образцов двуокиси марганца, синтезированных из водных растворов

П/И №	Автор и литературная ссылка	Способ приготовления препаратов двуокиси марганца	Метод исследования	Температура, °C	Температура, °K	$1/T \times 10^3$	Давление P_{O_2} , мм Hg	Давление P_{O_2} , атм.	$1g P_{O_2}$, атм.	Примечание
1	Аскенази, Клоновский [245]	Осажденная, гидратированная, прогретая 230° в вакууме и в кислороде	Статистический	382	655	1,527	23,0	0,0303	-1,51908	Подробных данных о методе приготовления гидратированной MnO_2 не дается
2	То же	»	То же	448	721	1,387	125,0	0,165	-0,78390	
3	»	»	»	418	751	1,332	20,0	0,263	-0,57978	
4	Кендалл, Фуке [205]	Окисление раствора азотнокислого марганца хлорноватокислым калием, прогретая при 300°	Динамический	420	693	1,443	760,0	1,000	0,0000	
5	Друкер, Хьютер [185] (см. табл. 16)	Осаждение раствора соли закиси марганца персульфатом калия (с впуском кислорода)	Статистический	314	587	1,704	6,6	0,087	-2,06048	Предварительно вступался кислород до давления, немного ниже равновесного, для удаления лишь небольшого количества O_2 из препарата
6	То же	То же	То же	333	606	1,650	48,4	0,0242	-1,61618	То же
7	»	»	»	358	631	1,585	41,8	0,0550	-1,25964	»
8	»	»	»	303	666	1,502	86,2	0,1135	-0,94500	»
9	»	»	»	423	696	1,437	150,3	0,1975	-0,70443	»
10	Друкер, Хьютер [185] (см. табл. 19)	»	»	281	554	1,805	2,4	0,00316	-2,50060	Состав $MnO_{1,976}$
11	То же	То же	»	368	641	1,560	59,3	0,07803	-1,40776	То же
12	»	То же, дополнительно обработан серной кислотой	»	397	670	1,493	89,6	0,1179	-0,92850	Получено охлаждением от предыдущей температуры 391°. Состав $MnO_{1,889}$

Таблица 43 (продолжение)

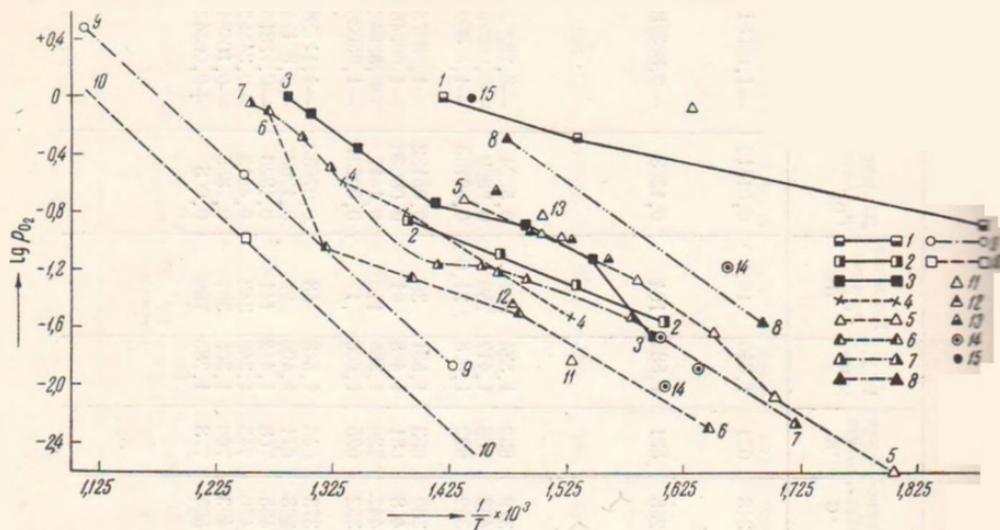
№ п/п	Автор и литературная ссылка	Способ приготовления препаратов двуокиси марганца	Метод исследования	Температура, °С	Температура, °К	$1/T \times 10^3$	Давление P_{O_2} , мм Hg	Давление P_{O_2} , атм.	$\lg P_{O_2}$, атм.	Примечание
13	Друкер, Хютнер [185] (см. табл. 19)	То же, дополнительно обработан серной кислотой	Статический	381	654	1,529	78,3	0,1030	-0,98705	Получено охлаждением от предыдущей температуры 391°. Состав $MnO_{1,992}$
14	То же	То же	То же	410	683	1,464	174	0,2290	-0,64026	То же
15	Друкер, Хютнер [185] (см. табл. 17-18)	То же. Навеска табл. 16 без впуска кислорода	»	380	653	1,531	11,5	0,01513	-1,82,11	Нагрев и течение 5 ч. $\frac{1}{5}$ м.
16	Друкер, Хютнер [185] (см. табл. 5)	Осаждение раствора соли закиси марганца персульфатом калия (с впуском кислорода)	»	403	676	1,479	25,6	0,03368	-1,42258	Время нагрева 55 м.
17	Друкер, Хютнер [185] (см. табл. 7)	То же	»	334	607	1,648	4,0	0,10053	-2,27875	Навеска 4 г. Состав $MnO_{1,996}$
18	То же	»	»	401	674	1,484	25,0	0,0329	-1,48287	То же
19	»	»	»	445	718	1,393	43,6	0,0574	-1,24132	»
20	»	»	»	485	758	1,319	70,1	0,0922	-1,03509	»
21	»	»	»	515	788	1,269	501,5	0,0599	-0,18,54	»
22	Друкер, Хютнер [185] (см. табл. 8)	То же	»	308	581	1,721	4,4	0,00579	-2,23736	Навеска 6,8 г. Состав $MnO_{1,991}$
23	То же	»	»	360	633	1,580	23,2	0,03053	-1,51532	То же
24	»	»	»	398	671	1,490	41,6	0,05474	-1,26172	»
25	»	»	»	409	682	1,466	47,3	0,06224	-1,2,595	»
26	»	»	»	416	689	1,451	51,0	0,06711	-1,17324	»
27	»	»	»	434	707	1,414	54,1	0,07118	-1,14761	»
28	»	»	»	483	756	1,323	252,7	0,0325	-0,47820	»
29	»	»	»	478	771	1,297	403,7	0,05312	-0,27475	»
30	»	»	»	525	798	1,253	~700	0,09211	-0,03571	»

Таблица 43 (продолжение)

п/п №	Автор и литературная ссылка	Способ приготовления препаратов двуокиси марганца	Метод исследования	Температура, °С	Температура, °К	$1/T \times 10^4$	Давление PO_2 , мм Hg	Давление PO_2 , атм.	$lg PO_2$, атм.	Примечание
31	Друкер, Хьюнер [185] (см. табл. 8)	Осаждение раствора соли закиси марганца персульфатом калия (с впуском кислорода)	Статический	340	613	1,631	648	0,8526	-0,06923	После нагрева до 525° охлаждение до 340° и выдержка при этой температуре 39 час.
32	Друкер, Хьюнер [185] (см. табл. 2)	Осаждение бромом в щелочном растворе (с впуском кислорода)	»	385	658	1,520	82,7	0,4088	-0,96330	Состав $MnO_{1,890}$. Получено «сверху» абсорбцией кислорода. Выдержано 42 час.
33	То же	То же	»	392	665	1,504	115,8	0,4524	-0,81710	
34	»	Осаждение порошком перманганата калия в присутствии азотной кислоты	»	406	679	1,473	407,0	0,5355	-0,27122	Состав $MnO_{1,946}$. При постепенном подъеме температуры
35	»	Осаждение персульфатом калия и обработка серной кислотой	»	318	591	1,692	21,5	0,02829	-1,54837	Состав $MnO_{1,088}$. Получено аналогично предыдущему
36	Симон, Фехер [59]	Термическое разложение марганцевого ангидрида и осаждение персульфатом	»	350	623	1,605	46,5	0,02171	-1,66333	После выдерживания в течение 24 час. давление заметно не изменилось. Навеска 2,5 г
37	То же	То же	»	328	601	1,664	51,0	0,06710	-1,47324	После выдерживания в течение 120 час.; навеска 27,618 г. Состав $MnO_{1,98}$
38	»	»	»	337	610	1,639	40,5	0,04382	-1,85962	Состав осадка $MnO_{1,93}$. Навеска 2,0482 г. Не отвечает равновесному состоянию

№ п/п	Автор и литературная ссылка	Способ приготовления препаратов двуокиси марганца	Метод исследования	Температура, °С	Температура, °К	$1/T \times 10^4$	Давление P_{O_2} , мм Hg	Давление P_{O_2} , атм.	$\lg P_{O_2}$, атм.	Примечание
39	Симон, Фехер [59]	Термическое разложение марганцевого ангидрида и осаждение персульфатом	Статический	348	621	1,610	10,0	0,01316	-1,99081	MnO _{1,87} . Навеска та же
40	Блюменталь [204] (см. табл. 1)	Аморфная модификация MnO ₂ , получена осаждением соли закиси марганца в азотнокислом растворе хлорноватокислым калием; нагрева при 360°, диссоциация в воздухе	Статический, композиционный	258	531	1,88	404	0,1368	-0,86378	
41	То же	То же	То же	379	652	1,534	397	0,5224	-0,28202	
42	»	»	»	433	706	1,417	750	0,9868	-0,00575	
43	Блюменталь [204] (см. табл. 2)	Аморфная MnO ₂ ; диссоциация в кислороде	»	349	622	1,608	21,0	0,02763	-1,55859	
44	То же	»	»	380	653	1,531	39	0,05132	-1,28975	
45	»	»	»	408	681	1,408	64	0,08026	-1,09548	
46	»	»	»	447	720	1,389	110	0,1447	-0,83942	
47	Блюменталь [204] (см. табл. 5)	То же	»	352	625	1,600	17	0,02237	-1,65036	
48	То же	»	»	373	646	1,548	58	0,07632	-1,11738	
49	»	»	»	308	671	1,490	99	0,1283	-0,89174	
50	»	»	»	435	708	1,412	144	0,1828	-0,73816	
51	»	»	»	470	743	1,346	343	0,4513	-0,34552	
52	»	»	»	493	766	1,305	597	0,7855	-0,10484	
53	»	»	»	505	778	1,285	766	0,008	+0,00342	

марганца, полученных термическим разложением и синтезом из водных растворов, у различных авторов получились значительные расхождения и большой разброс точек на соответствующих графиках. Наблюдается также значительное расхождение в экспериментальных и теоретически подсчитанных значениях. Только два значения, полученные А. П. Татиевской, Г. И. Чуфаровым и В. К. Антоновым [250] на фиг. 103, и отдельные точки других авторов, как, например, А. Ф. Капустинского и К. Баюшкиной [249], лежат или непосредственно или вблизи теоретически рассчитанных [45, 242] линий.



Фиг. 104. Графики зависимости $\lg p_{O_2}$ от $\frac{1}{T} \times 10^3$ при реакции диссоциации $4Mn_2O_3 \rightarrow 2Mn_3O_4 + O_2$ для различных образцов двуокиси марганца, синтезированных из водных растворов.

1 — Блюменталь [204, табл. 1]; 2 — Блюменталь [204, табл. 2]; 3 — Блюменталь [204, табл. 5]; 4 — Аскенази, Клоновский [245]; 5 — Друкер, Хютнер [185, табл. 16]; 6 — Друкер, Хютнер [185, табл. 7]; 7 — Друкер, Хютнер [185, табл. 8]; 8 — Друкер, Хютнер [185, табл. 20], с предварительным выпуском кислорода; 9 — Симонсен [242], по расчету; 10 — Улих и Симонсен [45], по расчету; 11 — Друкер, Хютнер [185, табл. 17—18]; 12 — Друкер, Хютнер [185, табл. 19]; 13 — Друкер, Хютнер [185, табл. 20]; 14 — Симон, Фехер [234]; 15 — Кендалл, Фукс [205]

Столь значительные расхождения в данных различных авторов объясняются многими причинами, из которых одна из основных заключается в различии физико-химической природы исследованных ими препаратов, вызванном применением различных методов синтеза и последующей обработки препаратов. В зависимости от метода синтеза препараты могли отвечать или β - или γ -модификации MnO_2 . Можно утверждать, что из всех примененных различными авторами препаратов лишь синтезированные термическим разложением азотнокислого марганца отвечали безводной β - MnO_2 , остальные же являлись более или менее гидратированными и содержали различные примеси, в основном криptomелан. Природные образцы пиролюзита, кроме криptomелана и других полиперманганитов, могли содержать также и α -курнакит. Наличие воды и других примесей оказывает большое влияние на ход процессов диссоциации и величину получающихся давлений.

Данные различных авторов по упругости диссоциации образцов β -курнакита

п/п №	Автор и литературная ссылка	Способ приготовления препарата β - Mn_2O_3	Метод исследования	Температура, °C	Температура, °K	$1/\Gamma \times 10^4$	Давление P_{O_2} , мм Hg	Давление P_{O_2} , атм.	$\lg P_{O_2}$, атм.	Примечание
1	Мейер, Рётгерс [244]	Прокаливанием двуокиси MnO_2 , полученной термическим разложением азотнокислое марганца	По потере веса при нагревании	940	1213	0,0008244	—	0,21	-0,67778	
2	То же	То же	То же	1090	1363	0,0007337	—	1,00	0,00000	
3	Хонда, Соно [47]	»	Магнитные термовесы	933	1206	0,0008292	—	0,21	-0,67778	
4	Саито [64]	»	То же	850	1123	0,0008905	—	0,21	-0,67778	
5	Самов, Фехер [59]	Термическое разложение ангидрида марганцовой кислоты или двуокиси, осажденной персульфатом	Статический	612	885	0,001130	11,0	0,01447	-1,84942	Навеска 2,0682 г Состав $MnO_{1,48}$
6	То же	То же	»	864	1137	0,0008795	10,80	0,01424	-1,84739	Состав $MnO_{1,42}$
7	Криэль [247]	Прокаливанием синтетической MnO_2 , полученной разложением азотнокислое марганца	Тензаметрический	950	1223	0,0008177	—	0,21	—	
8	В. Роде, Т. Роде [34]	Природный пиролюзит	Дифференциальный термографический	940	1213	0,0008244	—	0,21	-0,67778	

Таблица 44 (окончание)

№	Автор и литературная ссылка	Способ приготовления препаратов β - Mn_2O_7	Метод исследования	Температура, °С	Температура, °К	$1/T \times 10^3$	Давление P_{O_2} , мм Hg	Давление P_{O_2} , атм.	$18 P_{O_2}$, атм.	Примечание
9	Е. Татлевская, Г. Чуфаров, В. Антонов [250]	Прокаливанием синтетической MnO_2 , полученной термическим разложением при 200° азотнокислого марганца	Статический	—	1000	0,551000	3,0	0,00395	-2,40360	
10	То же	То же	»	—	1050	0,0009524	10,0	0,01316	-1,99081	
11	»	»	»	—	1100	0,0009091	28,0	0,03684	-1,43365	
12	Симонсен [242] (см. табл. 7)	»	Теоретический расчет	—	1200	0,0008333	—	—	-0,708	
13	То же	»	То же	—	1300	0,0007692	—	—	-0,228	
14	»	»	»	—	1400	0,0007163	—	—	+0,250	
15	Улих, Симонсен [45] (см. табл. 9)	»	»	—	800	0,001250	—	—	-4,72	
16	То же	»	»	—	1000	0,001000	—	—	-2,28	
17	»	»	»	—	1200	0,0008333	—	—	-0,80	
18	»	»	»	—	1500	0,0006667	—	—	+0,52	

Существенное влияние на процесс диссоциации оказывают так же различия в физической структуре (плотность, степень дисперсности), различия в активности препаратов, вызванные наличием дефектов кристаллических решеток, существование неравновесных состояний и другие причины. На расхождение в данных по упругости диссоциации оказывает также некоторое влияние применение различных методов исследования упругости диссоциации.

б) *Термическая диссоциация β-курнакита* ($\beta\text{-Mn}_2\text{O}_3$). Процесс диссоциации β-модификации трехокси марганца изучен значительно менее, чем процесс диссоциации двуокиси.

Так, Мейер и Рётгерс [244] при нагревании препарата $\beta\text{-Mn}_2\text{O}_3$, полученного термическим разложением $\beta\text{-MnO}_2$, нашли, что трехокись разлагается на воздухе при 940° , а в чистом кислороде — при 1090° . Разложение идет с образованием гаусманита. При дальнейшем нагревании получившегося гаусманита до 1300° потери кислорода не отмечалось. Литературные данные о начале диссоциации препаратов β-курнакита при нагревании колеблются в интервале от 850° [64] до 950° [247]. Уже ранее в нашей совместно с Т. В. Роде [34] работе для образцов, полученных термическим разложением пиролюзита, мы нашли температуру начала разложения $\beta\text{-Mn}_2\text{O}_3$ на воздухе, равной 940° . Это полностью подтверждается приведенными в настоящей работе данными (см., например, термограммы 1—1, 2—2 и 3—3 фиг. 16 и 1—1 и 2—2 фиг. 18). Как мы видели выше, при нагревании в вакууме происходит снижение начала температуры диссоциации β-курнакита до $790\text{--}875^\circ$ (см., например, термограммы 4—4 фиг. 16 и 3—3 фиг. 18). В отличие от этих данных Мур и сотрудники [37] нашли, что $\beta\text{-Mn}_2\text{O}_3$ ($\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$ по их терминологии) начинает заметным образом диссоциировать с образованием Mn_3O_4 при нагревании в вакууме уже при $300\text{--}500^\circ$.

Упругость диссоциации β-курнакита была измерена Е. П. Татиевской, Г. И. Чуфаровым и В. К. Антоновым [250], а также другими авторами [59, 247]. Она получена также расчетным путем из термохимических данных [45, 242].

Последние данные, а также данные, полученные экспериментальным путем и рассчитанные нами из значений упругости диссоциации различных образцов Mn_2O_3 при нагревании на воздухе [34, 47, 64, 247], приведены в табл. 44. Графически эти результаты в координатах $\frac{1}{T} \times 10^3 - \lg p_{\text{O}_2}$ приведены на фиг. 110 (стр. 326).

в) *Диссоциация гаусманита*. Изменение в ходе кривой магнитной проницаемости для продуктов нагревания пиролюзита при 1160° Хонда и Соне [47] объясняют происходящим здесь процессом диссоциации гаусманита с образованием закиси марганца. Наличие последнего процесса при нагревании гаусманита в вакууме признают также Спмон и Фехер [59]. Для препарата состава $\text{MnO}_{1,31}$, полученного после изобарического отнятия в вакууме кислорода от двуокиси марганца, авторы для 1185° приводят значение упругости диссоциации, равное 9,6 мм Hg. При дальнейшем нагревании до 1298° , по данным тех же авторов, идет постепенное удаление кислорода до состава $\text{MnO}_{1,05}$ с образованием непрерывного ряда твердых растворов. Наличие процесса диссоциации гаусманита с образованием закиси марганца при нагревании на воздухе подтверждают также В. М. Какабадзе [79] и Гольтерман [58]. Как нами было показано выше, диссоциация гаусманита при нагревании на воздухе не имеет места вплоть до 1300° . Наблюдавшееся Хонда и Соне [47] изменение магнитной проницаемости при 1160° объясняется установленным нами полиморфным превращением $\beta\text{-Mn}_2\text{O}_4$ в $\gamma\text{-Mn}_3\text{O}_4$ (см. выше, стр. 17).

Упругость диссоциации закиси марганца при обычных температурах столь незначительна, что может быть найдена лишь посредством расчета.

2. Термохимия и расчет равновесий

Огромный теоретический и практический интерес представляет термодинамический расчет равновесий, наблюдаемых при диссоциации окислов марганца. Для такого полного расчета необходимо знание теплот образования, теплоемкостей и энтропии участвующих в реакциях компонентов. Однако между этими данными, приводимыми в литературе, в некоторых случаях наблюдаются заметные расхождения.

Такие расчеты были проведены А. Ф. Капустинским и К. Баюшкиной [249], М. Чилашвили [248], Е. П. Татиевской, Г. И. Чуфаровым и В. К. Антоновым [250] и другими авторами [47, 64, 185, 245, 253]. Некоторые использовали для своих подсчетов также данные, полученные при изучении равновесий окислов с водородом [242, 250, 253] и с окисью углерода [45].

Однако сопоставление данных, полученных посредством расчета, с экспериментальными показывает значительные расхождения, причиной которых являются, с одной стороны, использование результатов, относящихся к препаратам предполагаемой двуокиси марганца различных методов приготовления, различающимся по своей физико-химической природе, а с другой, — то, что полученные различными исследователями данные, повидимому, иногда значительно отличаются от равновесного состояния. Немаловажное значение для объяснения расхождений, получаемых при расчетах, имеют также и различия в способах расчета, примененных различными авторами.

Термодинамическое исследование процесса диссоциации твердого вещества при постоянном давлении с образованием другого твердого вещества и выделением газа основано на расчете максимальной работы и константы равновесия процесса с применением следующих уравнений термодинамики [254]:

$$A_p = Q_p + T\Delta S; \quad (1)$$

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{Q_p}{RT^2}. \quad (2)$$

$$A_p = -nRT \ln K_p. \quad (3)$$

Здесь A_p — максимальная работа процесса;

Q_p — тепловой эффект реакции;

T — абсолютная температура;

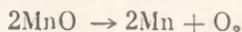
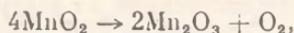
ΔS — изменение энтропии системы;

K_p — константа равновесия реакции;

R — газовая постоянная;

n — число молей выделяющегося газа.

а) *Расчет теплового эффекта реакции.* При рассмотрении процессов диссоциации различных окислов марганца согласно уравнениям



константа равновесия при условии наличия твердых фаз в чистом виде выражается уравнением $K = p_{O_2}$.

Зависимость же константы равновесия от температуры выражается приведенным выше уравнением (2). Последнее уравнение позволяет вычислить тепловой эффект реакции, для чего необходимо иметь значения двух равновесных давлений при двух температурах. Принимая, что в данном небольшом температурном интервале теплота реакции не зависит от температуры, получаем после интегрирования, подстановки $R = 1,987$ и перехода к десятичным логарифмам

$$Q = \frac{4,571 \cdot T_1 \cdot T_2 (\lg K_2 - \lg K_1)}{T_2 - T_1} \quad (2a)$$

При подстановке в это уравнение вместо $\lg K_2$ и $\lg K_1$, найденных при температурах T_2 и T_1 , значений $\lg p_2$ и $\lg p_1$ находим тепловой эффект реакции Q .

Такой подсчет с использованием данных по упругости диссоциации препаратов двуокиси марганца, полученных различными методами, был произведен, например, Друкером и Хютнером [185]. Он дал для теплового эффекта колеблющиеся значения в пределах от -22 до -31 Кал. В качестве среднего значения авторы принимают значение -26 Кал.

Интегрирование уравнения (2) при условии независимости теплового эффекта от температуры после подстановки значения R и замены натуральных логарифмов десятичными дает уравнение

$$\lg K = -\frac{Q}{4,571 \cdot T} + C,$$

показывающее, что зависимость между $\lg K$ и $\frac{1}{T}$ при указанном выше предположении прямолинейна. В том случае, когда зависимость между указанными величинами, найденными опытным путем, действительно прямолинейна, нахождение теплоты реакции не представляет затруднений. А. Ф. Капустинским и К. Баюшкиной [249] было найдено, что полученные ими экспериментальные данные по упругости диссоциации $\beta\text{-MnO}_2$ для четырех температур в пределах $791\text{--}848^\circ$ хорошо выражаются уравнением

$$\lg p_{O_2} = -\frac{31\,540}{4,571 \cdot T} + 8,126.$$

Уравнение (2) может быть использовано и для подсчета теплового эффекта реакции диссоциации трехокиси марганца. Как уже упомянуто, согласно нашим и Т. В. Роде [34] данным, а также данным Мейера и Рётгерса [244], этот процесс происходит на воздухе, т. е. при парциальном давлении кислорода, равном $0,21$ атм. или $159,6$ мм Hg, при 94° и в чистом кислороде, т. е. при 760 мм давления при 1090° . Подсчет на основании этих данных дает для теплового эффекта реакции диссоциации $-50,4$ Кал. Спмон и Фехер [59] приводят значение -54 Кал.

б) *Применение приближенных уравнений для расчета равновесий.* При отсутствии достаточных экспериментальных данных подсчет теплового эффекта реакции диссоциации может быть произведен и при наличии

лишь одного значения равновесной упругости для определенной температуры. Для таких подсчетов применяют приближенные уравнения. Расчет константы равновесия при этом может быть произведен по полному или по первому приближенному уравнениям Нернста [254, стр. 212], для чего необходимо знание теплоемкостей реагирующих веществ. При отсутствии данных о теплоемкостях участвующих в процессе веществ обычно применяется второе приближенное уравнение Нернста

$$\lg K_r = -\frac{Q_p}{4,571 \cdot T} + 1,75 \Sigma n \cdot \lg T + \Sigma i, \quad (4)$$

где Q_p — тепловой эффект при комнатной температуре;
 Σn — изменение числа частиц;
 Σi — сумма условных химических констант.

Когда исходное вещество и вещество, образующееся в результате диссоциации, являются твердыми фазами, которые не образуют друг с другом твердых растворов, то константа равновесия рассматриваемых нами реакций выражается, как мы видели выше, парциальным давлением кислорода. В этом случае тепловой эффект приближенно может быть подсчитан по упрощенной формуле Нернста

$$\lg K = \lg p \text{ (в атм.)} = -\frac{Q}{4,571 \cdot T} + 1,75 \lg T + 2,8 \quad (5)$$

где 2,8 — условная химическая константа кислорода.

Теоретически применение приведенных выше уравнений допустимо только для обратимых процессов. Как мы видели при диссоциации окислов марганца, обратимость процессов не всегда имеет место. Однако исследования показывают [255], что указанные уравнения могут быть применены и в случае неполной обратимости процессов.

Для теплоты диссоциации Q двуокиси марганца были найдены подсчетом по последней формуле (5) значения, равные $-24,944$ Кал. [245] и $-30,9$ Кал. [253].

Блюменталем [204], установившим значительные расхождения в упругостях диссоциации для «аморфной» формы двуокиси марганца, полученной окислением соли закиси марганца азотной кислотой и хлорноватокислым калием, и для «кристаллической» формы, полученной термическим разложением азотнокислого марганца, а также для природного пиролюзита, в результате подсчета тепловых эффектов по уравнению (5), примененному при различных давлениях, даются следующие, весьма различающиеся между собой значения тепловых эффектов Q : для «аморфной» — 21,71 Кал., для «кристаллической» — 24,57 Кал. и для природного пиролюзита — 35,72 Кал.

Причина такого значительного расхождения заключается, по мнению автора, в различной активности препаратов.

М. Чилашвили [248], считая, что при нагревании как природного пиролюзита, так и искусственного препарата двуокиси марганца, полученного окислением азотнокислого раствора соли закиси марганца хлорноватокислым калием, упругость диссоциации, равная 1 атм., достигается при 480° , дает в итоге подсчета для теплового эффекта значение, равное $-27,0$ Кал.

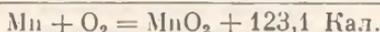
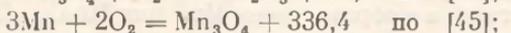
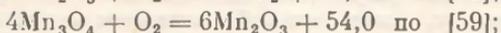
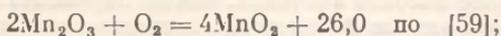
Как уже было упомянуто, Симон и Фехер [59] при процессе изобарического отнятия кислорода от двуокиси марганца нашли, что в интервале составов $MnO_2 - MnO_{1,49}$ упругость непрерывно меняется в функции от состава. В этом случае тепловой эффект, являясь функцией концентрации,

может быть подсчитан с применением того же уравнения Нернста. Для всего процесса значение теплового эффекта, как интеграла $\int_{\text{MnO}_2}^{\text{MnO}_{1,49}} Qdn$, получилось равным -26 Кал. Последняя величина совпадает со значением, полученным при применении уравнения (2) [185].

Данные Симона и Фехера [59] по упругости диссоциации в системе $\text{MnO}_2 - \text{MnO}$ (изобара при 10 мм Hg) позволили авторам кроме теплоты реакции диссоциации двуокиси марганца подсчитать также и теплоты реакций диссоциации для низших окислов. Так, для реакции диссоциации трехокиси авторы нашли для интегральной теплоты процесса $\int_{1.37}^{1.49} Qdn$ значение, равное -54 Кал.

Для той же реакции подсчет по формуле Нернста было найдено [253] значение теплового эффекта, равное $-50,4$ Кал.

Суммируя теплоты реакций, рассчитанные из измерений упругости диссоциации при разложении MnO_2 с образованием Mn_2O_3 , с одной стороны, и при разложении Mn_2O_3 с образованием Mn_3O_4 — с другой, с количеством тепла, полученным при непосредственном сжигании металлического марганца в кислороде с образованием Mn_3O_4 , получаем для теплоты образования 1 моля MnO_2 значение 123,1 Кал.



Подсчитанное из калориметрических экспериментальных данных значение теплового эффекта для последней реакции получилось равным 125,4 Кал. [45]. Таким образом, между данными, полученными посредством расчета из измерений упругости диссоциации и из калориметрических определений, наблюдается некоторое расхождение.

в) *Вычисление химического сродства.* Вычисление химических равновесий может быть, как известно, произведено с использованием абсолютного значения энтропии по приведенному уравнению (1).

Зная теплоту реакции в каком-либо одном определенном «стандартном» состоянии и теплоемкости участвующих в реакции веществ, можно рассчитать значение теплового эффекта при любой температуре. Принимая за «стандартное» состояние, отвечающее температуре 25°C (298°K) и давлению 1 атм., и пользуясь принятыми в литературе обозначениями $A_p = -\Delta F$ и $Q_p = -\Delta H$, имеем: $\Delta F = \Delta H - T\Delta S$ и для стандартного состояния $\Delta F_{298} = \Delta H_{298} - 298\Delta S$.

Пересчеты теплоемкостей, теплот реакций и свободных энергий от одной температуры до другой производят по следующим уравнениям [254, стр. 203]:

$$\Delta C_p = \Delta \Gamma_0 + \Delta \Gamma_1 \cdot T + \Delta \Gamma_2 \cdot T^2 \dots$$

$$\Delta H = \Delta H_0 + \Delta \Gamma_0 \cdot T + \frac{1}{2} \Delta \Gamma_1 \cdot T^2 + \frac{1}{3} \Delta \Gamma_2 \cdot T^3 + \dots$$

$$\Delta F = \Delta H_0 - \Delta \Gamma_0 \cdot T \ln T - \frac{1}{2} \Delta \Gamma_1 \cdot T^2 - \frac{1}{6} \Delta \Gamma_2 \cdot T^3 - \dots + IT,$$

где $\Delta \Gamma_0$, $\Delta \Gamma_1$, $\Delta \Gamma_2$ — постоянные коэффициенты многочлена, представ-

ляющего зависимость изменения теплоемкости реагентов от абсолютной температуры T , а I — константа интегрирования.

Из последнего уравнения для так называемой функции сигма получаем выражение

$$\Sigma = \frac{\Delta H_0}{T} + I = -R \ln K + \Delta G_0 \ln T + \frac{1}{2} \Delta G_1 \cdot T + \frac{1}{6} \Delta G_2 \cdot T^2.$$

Если эту функцию сигма изобразить графически относительно величин обратных абсолютной температуре, то должны получиться прямые линии тангенс угла наклона которых равен ΔH_0 для данной реакции.

Учитывая указанные выше соотношения и используя данные различных авторов по упругости диссоциации MnO_2 и β - Mn_2O_3 (см. табл. 42 и 43) и зависимости от температуры теплоемкостей участвующих в реакции веществ, Майер [256] рассчитал значение ΔH_0 и I в приведенных уравнениях.

В результате дальнейших расчетов значения, полученные для стандартной теплоты ΔH_{298} и стандартной свободной энергии ΔF_{298} образования β -курнакита, получились равными: $\Delta H_{298}(Mn_2O_3) = -235,05$ Кал. $\Delta F_{298}(Mn_2O_3) = -215,04$ Кал. Рассчитанное по этим величинам значение энтропии $S_{298}(Mn_2O_3) = 21,0$.

Однако расчет упругости диссоциации MnO_2 и Mn_2O_3 по полученным автором уравнениям, выражающим зависимость свободной энергии от температуры, дает более высокие значения, чем экспериментально полученные данные. Это привело автора [256] к предположению, что процесс диссоциации MnO_2 , повидимому, может идти с образованием не трехокси марганца, как обычно полагают, а с образованием MnO или Mn_3O_4 . Проведя соответствующие расчеты для обоих случаев, автор пришел к выводу, что диссоциация по реакции $2MnO_2 = 2MnO + O_2$ невозможна. Расчет же по уравнению $3MnO_2 = Mn_3O_4 + O_2$, т. е. с образованием при диссоциации гаусманита, приводит к удовлетворительным результатам.

На образование Mn_3O_4 при диссоциации двуокиси марганца имеются указания у Дрочмана [22]. По его данным, процесс диссоциации двуокиси марганца при 600—650° не останавливается на стадии образования β - Mn_2O_3 , а идет дальше, и 4—8-часовое нагревание ведет к полному переходу двуокиси марганца в Mn_3O_4 .

Однако, как мы видели, согласно нашим данным, при диссоциации двуокиси марганца при указанных выше температурах в качестве продукта диссоциации образуется не Mn_3O_4 , а β - Mn_2O_3 . Образование Mn_3O_4 в этих условиях, наблюдаемое при диссоциации некоторых образцов природного пиролюзита, объясняется разложением заключающейся в них примеси α -курнакита (см. об этом наши данные, стр. 165).

В заключение Майер [256] приходит к выводу, что вопрос о диссоциации высших окислов марганца с термодинамической точки зрения еще находится в неудовлетворительном состоянии, и для окончательного решения вопроса о характере процесса диссоциации необходимы дальнейшие экспериментальные исследования.

Уравнения, выражающие зависимость теплоты реакции диссоциации двуокиси марганца и сродства от температуры, были выведены с использованием собственных экспериментальных определений также А. Ф. Капустинским и К. Баюшкиной [249].

Последними авторами для реакции диссоциации двуокиси марганца было найдено:

$$\Delta H_{298} = 33,4 \pm 1,2 \text{ Кал.};$$

$$\Delta F_{298} = 21,7 \pm 1,2 \text{ Кал. п}$$

изменение энтропии реакции

$$\Delta S_{298} = 39,3 \text{ Кал. / } 1^\circ.$$

Рассчитанные последними авторами для реакции образования трехокси марганца значения ΔH_{298} и ΔF_{298} получились равными:

$$\Delta H_{298} = -235,3 \text{ Кал.};$$

$$\Delta F_{298} = -234,3 \text{ Кал.};$$

для энтропии трехоксис

$$S_{298} = 22,95 \text{ Кал. / } 1^\circ.$$

г) *Расчет упругости диссоциации по тепловым эффектам реакций.* Теплоты реакций, полученные посредством расчета из равновесных данных, обладают, ввиду указанных нами выше причин, недостаточной точностью. Эти теплоты могут быть получены и экспериментально, при помощи калориметрического определения тепловых эффектов окисления металлического марганца или закиси марганца или же посредством определения тепловых эффектов распада MnO_2 и Mn_2O_3 до Mn_3O_4 . Однако эти определения сопряжены с большими экспериментальными трудностями; поэтому имеющиеся здесь опытные данные обладают недостаточной точностью. Для теплоты образования, например, Mn_3O_4 , имеющей основное значение при термодинамических расчетах, даются значения в пределах от 325 до 345 Кал. В дальнейшем для уточнения этих данных некоторыми авторами [257, 45, 242] были проведены калориметрические определения теплот образования окислов марганца. Следует отметить, что определение теплот образования окислов тех металлов, которые, как марганец, образуют не одно, а несколько соединений с кислородом, относится к труднейшим задачам термохимии.

При определении теплоты реакции $3MnO_2 = Mn_3O_4 + O_2$ методом сжигания с парафиновым маслом для синтетических препаратов MnO_2 , полученных термическим разложением азотнокислого марганца или осаждением солей закиси марганца в азотнокислом растворе хлорноватокислым калием [242] (см. наши данные о физико-химической природе этих осадков), были получены повышенные и не сходящиеся друг с другом результаты (43,5 и 41,5 Кал.), между тем как природный пиролюзит, содержавший 89,3% MnO_2 , дал меньшие, но совпадающие друг с другом цифры (в среднем 39,2 Кал.).

Результаты калориметрических определений Улиха и Симонсена [45] с очищенным перегонкой в высокоом вакууме металлическим марганцем и приготовленными до возможности чистыми препаратами закиси и трехокиси марганца, а также природным пиролюзитом приведены в нижеследующей сводной табл. 45.

Таблица 45

Тепловые эффекты реакций образования и диссоциации различных окислов марганца [45]

№ п/п	Соединение	Реакция	Тепловой эффект H при постоянном давлении в Кал
1	Mn_2O_4	$3 Mn + 2O_2 \rightarrow Mn_3O_4$	$-336,4 \pm 0,3$
2	Mn_3O_4	$3MnO + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow Mn_3O_4$	$-57,3 \pm 0,5$
3	MnO	$Mn + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow MnO$	$-93,0 \pm 0,3$
4	Mn_2O_3	$3Mn_2O_3 \rightarrow 2Mn_3O_4 + \frac{1}{2} O_2$	$+25,1 \pm 0,5$
5	Mn_2O_3	$2Mn + \frac{3}{2} O_2 \rightarrow Mn_2O_3$	$-232,6 \pm 0,4$
6	MnO_2	$3MnO_2 \rightarrow Mn_3O_4 + O_2$	$+39,8 \pm 3,0$
7	MnO_2	$Mn + O_2 \rightarrow MnO_2$ (пиролюзит)	$-125,4 \pm 1,0$

Значение $\Delta H_{298}(\text{Mn}_2\text{O}_3)$, равное, как мы видели выше по данным А. Ф. Капустинского и К. Баюшкиной [249] — 235, 3 Кал., а по данным Майера [256], — 235,05 Кал., у Улиха и Симонсена [45] получилось равным $-232,6 \pm 0,4$ Кал.

В табл. 46 приведены полученные последними авторами теплоты и энтропии реакций разложения различных окислов марганца.

Таблица 46

Теплоты и энтропии реакций диссоциации различных окислов марганца [45]

№ п/п	Реакция	Теплота реакции H при комнатной температуре, Кал.	Энтропия реакции при 25 °С, Кал./градус
1	$\text{MnO} \rightarrow \text{Mn} + \frac{1}{2}\text{O}_2$	+93,0±0,3	+17,7±0,6
2	$\text{Mn}_2\text{O}_4 \rightarrow 3\text{MnO} + \frac{1}{2}\text{O}_2$	+57,3±0,5	+32,2±2,0
3	$3\text{Mn}_2\text{O}_3 \rightarrow 2\text{Mn}_2\text{O}_4 + \frac{1}{2}\text{O}_2$	+25,1±0,5	+22,3
4	$2\text{MnO}_2 \rightarrow \text{Mn}_2\text{O}_3 + \frac{1}{2}\text{O}_2$	+18,2±2,4	+21,1±1,5

Равновесные упругости диссоциации окислов на основании приведенных в табл. 46 данных Улиха и Симонсена [45] могут быть вычислены по формуле

$$\lg K = \lg p_{\text{O}_2}^{1/2} = -\frac{H_{298}}{4,571 \cdot T} + \frac{S_{298}}{4,571} + a \frac{F\left(\frac{T}{298}\right)}{4,571}, \quad (6)$$

где K — константа равновесия;

p — упругость диссоциации в атмосферах при постоянном давлении;

H_{298} — стандартная теплота реакции при 25°С, обратная по знаку термодинамической;

S_{298} — стандартная энтропия реакции при 25°С;

a — алгебраическая сумма теплоемкостей веществ, участвующих в реакции,

$$F\left(\frac{T}{298}\right) = \ln \frac{T}{298} + \frac{298}{T} - 1.$$

Рассчитанные таким образом равновесные давления диссоциации для различных окислов приведены в табл. 47.

Упругость диссоциации закиси марганца при обычных температурах столь незначительна, что может быть найдена лишь расчетом.

Применяя формулу Нернста, Юптнер [258] дает следующее уравнение для расчета упругости диссоциации закиси марганца:

$$\lg p = -39\,562 T^{-1} + 1,75 \lg T + 2,9.$$

Бильд [253], применяя ту же формулу, нашел, что упругость диссоциации закиси марганца достигает значения, равного 1 атм. при температуре около 4050°С. Аналогичные расчеты были произведены Стайри [259] и также Мак Кенсом [233]. Последним автором дается следующая формула для расчета:

$$\lg p = -\frac{39\,700}{T} + 1,75 \lg T - 0,028 \frac{T}{1000} + 2,8.$$

Учитывая изменения молярных теплоемкостей участвующих в реакции веществ, Г. Шенк [260] приводит следующую формулу для упругости диссоциации закиси марганца:

$$\lg p_{O_2} = -\frac{42\,055}{T} + 1,75 \lg T - 0,646 \cdot 10^{-3} \cdot T + 2,8.$$

Чипманом [261] для расчета той же упругости дается уравнение

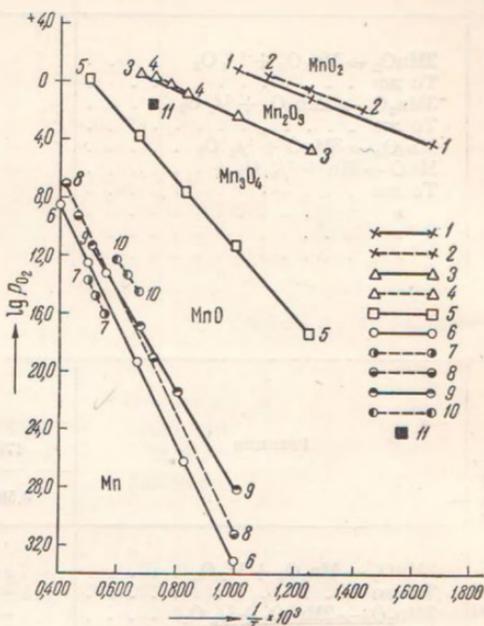
$$\lg (p_{O_2})_{MnO} = -\frac{33\,400}{T} + 5,2.$$

В табл. 47 приведены значения $\lg p_{O_2}$ (в атм.) для окислов MnO_2 , Mn_2O_3 , Mn_3O_4 и MnO , рассчитанные по данным указанных выше авторов [45, 242, 260, 258, 261]. Графически эти данные представлены на фиг. 105. Кривые 1, 3, 5 и 6, отвечающие данным Улиха и Симонсена [45], отделяют друг от друга области устойчивости металлического марганца и его окислов.

Кривые 7, 8, 9 и 10, отвечающие, по данным различных авторов, реакции диссоциации закиси марганца и расположенные в области кривой 6, полученной Улихом и Симонсеном [45], разбросаны по довольно значительной площади диаграммы, показывая, таким образом, значительные расхождения.

Указанными кривыми 1, 3, 5 и 6 вся диаграмма делится на отдельные поля, отвечающие устойчивости отдельных фаз изучаемой системы: поле металлического марганца, поля закиси марганца, гаусманита, трехокси марганца и его двуокиси.

Как мы видели выше, имеется довольно много экспериментальных данных по упругости диссоциации двуокиси марганца. Однако вследствие недостаточной точности в определении теплоты диссоциации и энтропии двуокиси марганца хорошего совпадения подсчитанных и измеренных значений для константы $\lg K_p$ не наблюдается. Кривая 2 (фиг. 105), подсчитанная Симонсеном [242], исходя из значения теплоты этой реакции в 17,5 Кал., т. е. из значения, лежащего в пределах ошибок определения, дает удовлетворительное сходжение лишь с экспериментальными данными А. Ф. Капустинского и К. Баюшкиной [249] (см. фиг. 103). Данные же Е. П. Татиевской, Г. И. Чуфарова и В. К. Антонова [250] точно совпадают с расчетными



Фиг. 105. Графики зависимости $\lg p_{O_2}$ от $\frac{1}{T} \times 10^3$ при реакциях диссоциации различных окислов марганца (MnO_2 , Mn_2O_3 , Mn_3O_4 и MnO), рассчитанные теоретически по данным различных авторов.

Реакция $2MnO_2 \rightarrow Mn_2O_3 + \frac{1}{2}O_2$: 1 — Улих и Симонсен [45]; 2 — Симонсен [242]. Реакция $3Mn_2O_3 \rightarrow 2Mn_3O_4 + \frac{1}{2}O_2$: 3 — Улих и Симонсен [45]; 4 — Симонсен [242]. Реакция $Mn_3O_4 \rightarrow 3MnO + \frac{1}{2}O_2$: 5 — Улих и Симонсен [45]. Реакция $MnO \rightarrow Mn + \frac{1}{2}O_2$: 6 — Улих и Симонсен [45]; 7 — Шенк [260]; 8 — Ютгер [258]; 9 — Чипман [261]; 10 — Стайри [259]; 11 — Симон и Фехер [59]

№ п/п	Реакция	Расчетные значения			
		T°	600	700	800
		1/T × 10 ⁴	1,667	1,429	1,250
					900
					1,122
1	2MnO ₂ → Mn ₂ O ₃ + 1/2 O ₂	-4,16	—	-0,98	—
	То же	—	-1,852	-0,528	+0,42
2	3Mn ₂ O ₃ → 2Mn ₃ O ₄ + 1/2 O ₂	—	—	-4,72	—
	То же	—	—	—	—
3	Mn ₃ O ₄ → 3MnO + 1/2 O ₂	—	—	-17,46	—
4	MnO → Mn + 1/2 O ₂	—	—	—	—
5	То же	—	—	—	—
6	»	-58,5311	—	—	—
7	»	—	—	—	—
8	»	—	—	—	—

№ п/п	Реакция	Расчетные значения lg p _{O₂} (атм)			
		1700	1800	1900	2000
		0,5882	0,5556	0,5263	0,5000
1	2MnO ₂ → Mn ₂ O ₃ + 1/2 O ₂	—	—	—	—
	То же	—	—	—	—
2	3Mn ₂ O ₃ → 2Mn ₃ O ₄ + 1/2 O ₂	—	—	—	—
	То же	—	—	—	—
3	Mn ₃ O ₄ → 3MnO + 1/2 O ₂	—	—	—	+0,42
4	MnO → Mn + 1/2 O ₂	—	—	—	-12,56
5	То же	—	-16,02	-14,83	-13,74
6	»	—	-13,3295	—	—
7	»	—	-13,356	—	-11,50
8	»	-12,40	—	—	—

данными Улиха и Симонсена [45] (кривая 2 фиг. 105 и кривая 6—6 фиг. 103). Экспериментальные данные остальных авторов, как показывает сопоставление их на фиг. 103 и 104, дают значительное отклонение от теоретически рассчитанных кривых. Таким образом, совпадение результатов, полученных для последней реакции экспериментально и посредством термодинамического расчета, мало удовлетворительно.

Б. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Тензиметрический анализ окислов марганца

Процессу диссоциации твердого вещества с образованием другого твердого вещества и выделением газа при данной температуре, как было указано, отвечает вполне определенное давление — упругость диссоциации.

Таким образом, при диссоциации двуокиси марганца по уравнению 4MnO₂ = 2Mn₂O₃ + O₂ при постепенном отнятии при данной температуре кислорода давление должно сохраняться постоянным до тех пор, пока

различных оксидов марганца [45]

значения $\lg p_{O_2}$ (атм) при температурах °K

1000	1100	1200	1250	1300	1400	1500	1600
1,000	0,9091	0,8333	0,800	0,7692	0,7143	0,6667	0,625
A-0,92	—	—	—	—	—	—	—
-2,28	—	-0,80	—	—	—	+0,52	—
—	—	+0,798	—	+0,228	+0,250	—	—
-11,30	—	-7,62	—	—	—	-3,80	—
-33,06	—	-26,24	—	—	—	-19,34	—
—	—	—	—	—	—	—	—
-31,3076	—	—	—	—	-19,1115	—	—
-28,2	—	—	-21,52	—	—	-17,067	—
—	—	—	—	—	—	-14,7	-13,5

Таблица 47 (окончание)

температурах °K			Теплота реакции H , Кал.	Энтропия реакции при 25 °C, Кал/градус	Автор
2200	2400	2500			
0,4546	0,4167	0,0400			
—	—	—	+18,2±2,4	+21,1±1,5	Улих, Симонсен [45]
—	—	—	+18,1±2,3	+21,1±1,8	Симонсен [242]
—	—	—	+25,1±0,5	+22,3	Улих, Симонсен [45]
—	—	—	+25,1±0,4	+21,4±4,4	Симонсен [242]
—	—	—	+57,3±0,5	+32,2±2,0	Улих, Симонсен, [45]
—	—	-8,46	+93,0±0,3	+17,7±0,6	Улих, Симонсен [45]
—	—	—	—	—	Шевк [200]
-9,4640	-7,1703	—	—	—	Юпфнер [258]
—	—	-8,16	—	—	Чипман [261]
—	—	—	—	—	

пмееется еще неразложившаяся MnO_2 . При графическом изображении этого процесса в координатах состав — давление мы должны иметь площадку на изотерме. Зависимость $\lg p$ от $\frac{1}{T}$ для такого процесса при условии независимости теплового эффекта от температуры должна быть прямой линией. Однако указанные соотношения наблюдаются только в том случае, когда образующееся в результате диссоциации вещество не дает твердых растворов с компонентами.

Мы видели выше, что как при окислении низших оксидов марганца (закиси марганца, гаусманита, α - и β -курнакита), так и при термическом разложении двуокиси марганца и манганита ($MnO \cdot OH$) происходит образование соединений переменного состава — твердых растворов с избыточным содержанием кислорода против состава соответствующих стехиометрических соединений. В частности, об образовании β -курнакитовых твердых растворов при диссоциации двуокиси марганца даже при продолжительном выдерживании в вакууме наглядно свидетельствует диаграмма

состав — температура для препарата электролитической двуокиси марганца 3/212 (см. табл. 28), приведенная на фиг. 61. Начало удаления избыточного кислорода из указанных соединений при нагревании зависит от их состава и идет непрерывно.

Это подтверждается, как мы увидим ниже, также и тензи-метрическим исследованием процесса диссоциации этих соединений. При процессе изотермического отнятия кислорода, например, от двуокиси марганца, мы, строго говоря, не наблюдаем горизонтального участка на изотермах, и величина наблюдаемой упругости диссоциации зависит от состава. Такое поведение двуокиси марганца при диссоциации может быть объяснено образованием в качестве продукта ее диссоциации β -курнакитовых соединений переменного состава — твердых растворов, заключающих в своем составе избыток активного кислорода по сравнению с составом трехоксида.

Было проведено тензиметрическое изучение двуокиси марганца различного происхождения — изучены: природный пиролюзит (образец 1/147, табл. 18), β - MnO_2 , полученная термическим разложением азотной кислоты соли закиси марганца (препарат 1/42, табл. 20), и электролитическая двуокись марганца, обработанная для удаления примесей азотной кислотой (препарат 6/220, табл. 26).

а) *Природный пиролюзит.* Нами была исследована упругость диссоциации явно кристаллического природного пиролюзита 1/147 (табл. 18). Навеску пиролюзита (от 4,64 до 5,00 г в различных опытах) после удаления из тензиэвидиометра воздуха нагревали и выдерживали в вакууме в течение двух суток при 250° , при этом периодически откачивали выделявшиеся газы. После полного удаления всех адсорбированных газов навеску нагревали и выдерживали затем при заданной температуре до достижения постоянного давления (изменение давления не превышало 0,1 мм Hg). Для температур ниже 450° это имело место обычно через 20—30 часов, а при более высоких температурах через более продолжительное время (до 300 и более часов).

В табл. 48 приведены данные, полученные для одной из навесок пиролюзита (4,64 г) при нагревании ее до 405 , 420 , 448 , 466 , 487 и 502° . Графически полученные данные представлены на фиг. 106.

Полученные изотермы свидетельствуют о том, что продолжительное выдерживание при каждой из указанных температур ведет к постепенному возрастанию давления во времени до тех пор, пока не будет достигнуто равновесное состояние. Такое постепенное возрастание давления во времени отмечалось и другими авторами, как, например, Германом и Слономом [251] для образцов пиролюзитовых руд и Крюлем [247] для препаратов β - MnO_2 , полученных термическим разложением азотнокислого марганца.

Кинетика процесса установления равновесия при температурах 448° и ниже и при более высоких температурах различна. При 448° равновесие при процессе диссоциации устанавливается сравнительно быстро. Уже по истечении 30 час. здесь было достигнуто постоянное давление (см. изотерму 448° , фиг. 106). Равновесие при более высоких температурах устанавливается более медленно, и, например, при 487° оно было достигнуто по истечении лишь 83 час. (см. соответствующие изотермы на фиг. 106). Для приближения к равновесному состоянию при 502° потребовалось нагревание в течение 288 час. Получившееся при этом давление 244,0 мм Hg не изменилось в итоге дальнейшего 20-часового нагревания. Масштаб абсциссы и масштаб ординаты на фиг. 106 для последней изотермы уменьшены в три и в два раза соответственно по сравнению с остальными, приведенными на той же фигуре, изотермами. Состав продукта после нагревания при 502° отвечал формуле $MnO_{1,96}$.

Изотермы упругости диссоциации для пиролюзита 1/147
(см. табл. 18). Навеска 4,64 г.

№ п/п	Температура, °С	Время от начала нагревания, часы	Давление, мм Нг
1	405	1,0	1,05
2		6,5	4,00
3		16,0	7,40
4		30,0	7,50
5	420	4,0	7,90
6		10,0	8,70
7		20,0	9,90
8		24,0	10,00
9	448	8,0	13,90
10		23,0	20,70
11		30,0	20,90
12		36,0	20,90
13	466	18,0	38,00
14		23,0	40,00
15		27,0	41,70
16		68,0	54,30
17		72,0	54,30
18	487	4,0	63,60
19		25,0	77,00
20		31,0	80,50
21		32,5	83,40
22		39,0	86,50
23		52,5	90,50
24		64,0	92,50
25		83,0	93,40
26		88,0	93,50
27		502	2,0
28	19,5		118,0
29	30,0		131,0
30	50,0		159,0
31	68,5		173,0
32	94,0		189,0
33	116,0		197,0
34	143,0		207,5
35	163,0		215,0
36	195,0		221,5
37	219,0		233,0
38	243,0		234,0
39	267,0		243,5
40	288,0		244,0
41	308,0		244,0

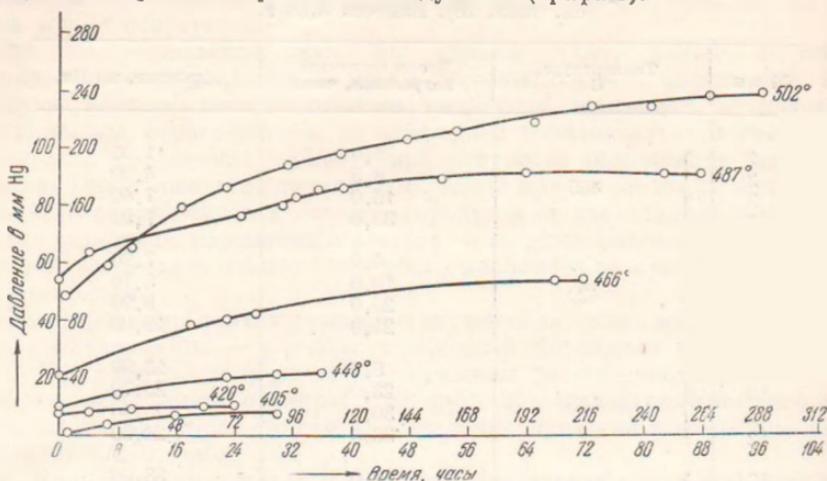
В табл. 49 сведены конечные данные (политерма $MnO_{1,98}$), полученные при нагревании указанного образца от 415 до 502°.

Полученные результаты в пределах температур 415—487° могут быть выражены уравнением

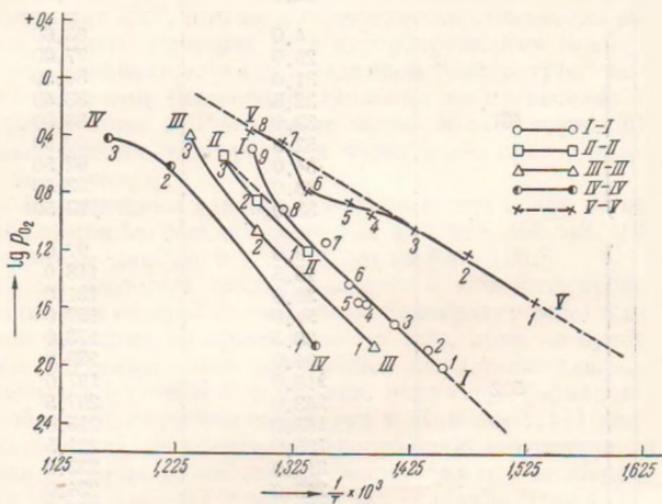
$$\lg p = - \frac{35940}{4,571 \cdot T} + 9,4092;$$

они представлены прямой $I-I$ на фиг. 107.

В табл. 49 сопоставлены значения давлений в атмосферах, полученные экспериментально (графа 5) и рассчитанные по указанному уравнению (графа 7), и приведены разности между ними (графа 8).



Фиг. 106. Изотермы (кривые время — давление) для образца 1/147 (табл. 18) природного пиролюзита



Фиг. 107. График зависимости $\lg P_{O_2}$ от $\frac{1}{T} \times 10^3$ для препаратов различного состава, полученных термическим разложением образцов $\beta\text{-MnO}_2$

Образец 1/147 (табл. 18), природный пиролюзит: I—I — политерма для состава $\text{MnO}_{1,98}$; II—II — политерма для состава $\text{MnO}_{1,98}$; III—III — политерма для состава $\text{MnO}_{1,98}$; IV—IV — политерма для состава $\text{Mn}_{1,98}$. Препарат 1/42 (табл. 20), синтетич. $\beta\text{-MnO}_2$: V—V — политерма для состава $\text{MnO}_{1,98}$.

Давление, равное 1 атм., при расчете по приведенному уравнению достигается при $562,7^\circ$. Наблюдаемый в ходе политермы I—I в точке 9 подъем объясняется сложностью протекающих процессов. Здесь,

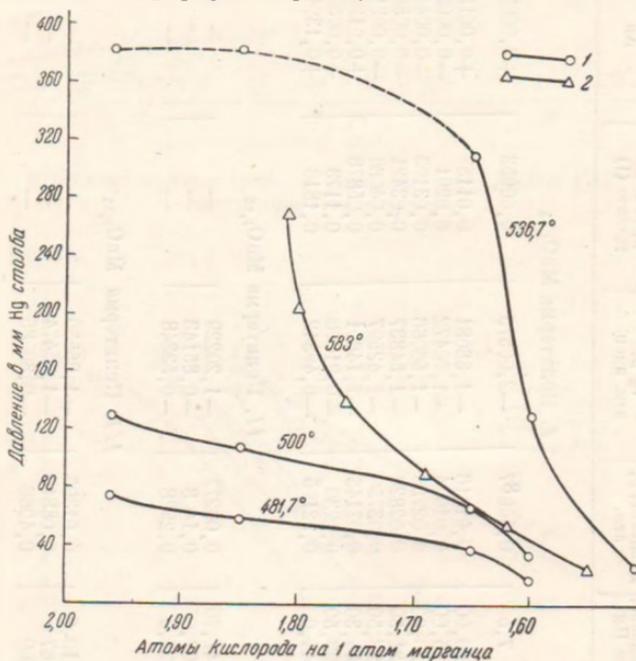
Упругость диссоциации пиролюзита 1/147 (см. табл. 18). Пирелста 4,64 г

№ опыта	1 Температура, °С	2 Температура, °К	3 $\frac{1}{T} \times 10^3$	4 Давление, мм Hg	5 Давление, р, атм.	6 lg p, атм. эксл.	7 p, атм. по ур-нию (1)	8 Δp	9 Тепловой эффект H (кал) рассчитан по уравнению (2) (ΔNM опытов)
<i>I. Полигерма MnO_{1,86}</i>									
1	415	688	1,454	7,5	0,00987	-2,00575	0,00953	+0,00034	29720 (1-5) 33510 (1-3) 26120 (2-4)
2	420	693	1,443	10,00	0,01316	-1,88081	0,01157	+0,00159	
3	435	708	1,412	15,00	0,01974	-1,70472	0,0201	-0,00036	
4	448	721	1,387	20,90	0,02750	-1,56066	0,03193	-0,00443	
5	450	723	1,383	21,50	0,02829	-1,54837	0,03421	-0,00592	
6	455	728	1,374	28,50	0,03750	-1,42597	0,04066	-0,00316	40780 (6-8)
7	466	739	1,353	34,30	0,07145	-1,14601	0,05878	+0,04267	
8	487	760	1,316	93,50	0,4230	-0,91000	0,1173	+0,00057	30405 (по ур-нию Пернета)
9	502	775	1,2905	244,0	0,32105	-0,49342	0,1816	+0,13945	29580 (по ур-нию Пернета)
<i>II. Полигерма MnO_{1,85}</i>									
1	475	748	1,337	47,70	0,06277	-1,20229	—	—	
2	500	773	1,294	107,0	0,1408	-0,85143	—	—	
3	520	793	1,261	222,5	0,2928	-0,53348	—	—	
<i>III. Полигерма MnO_{1,65}</i>									
1	443	716	1,397	10,6	0,01395	-1,85550	—	—	
2	500	773	1,294	67	0,08816	-1,05474	—	—	
3	537	810	1,235	309	0,4066	-0,39085	—	—	
<i>IV. Полигерма MnO_{1,60}</i>									
1	470	743	1,346	11,00	0,01447	-1,84942	—	—	
2	547	820	1,219	185,0	0,2434	-0,61364	—	—	
3	585	858	1,165	285,25	0,3754	-0,42551	—	—	

повидимому, начинается уже заметное разложение β -курнакитового твердого раствора, образующегося в результате диссоциации двуокиси. Как увидим ниже, аналогичное изменение в ходе кривых упругости еще более резко выражено и наблюдается также при диссоциации синтетических препаратов двуокиси.

Значительное влияние на величину наблюдаемой при различных температурах упругости диссоциации оказывает активность образующихся в результате диссоциации продуктов, не находящихся в равновесном состоянии и обладающих избытком свободной энергии.

В графе 9 той же табл. 49 приведены значения теплового эффекта H для процесса диссоциации двуокиси по уравнению $4\text{MnO}_2 = 2\text{Mn}_2\text{O}_3 + \text{O}_2$, подсчитанные по уравнению (2) для ряда попарно взятых значений упругости диссоциации при двух температурах. Здесь наблюдаются значительные колебания в пределах от 26 120 до 40 780 кал. Подсчет теплового эффекта (по приближенной формуле Нернста) для 487 и 502° дал соответственно



Фиг. 108. Изотермы (кривые состав — давление, 1 — образец 1/147 природного пиролюкита; 2 — образец природного пиролюкита, по Герману и Словяну [261])

30 405 и 29 580 кал. Подсчет теплового эффекта того же процесса на основании калориметрических данных дает 36 400 кал. [45].

После окончания опытов по определению политермы $I-I$ отбирались пробы для анализа, и из тензиметра с оставшейся навеской снова полностью удалялся воздух и аналогичным образом получались политермы для препаратов, отвечающих составам $\text{MnO}_{1,85}$, $\text{MnO}_{1,85}$ и $\text{MnO}_{1,60}$. Соответствующие числовые данные приведены в табл. 49. Графически они представлены на фиг. 107 кривыми II—II, III—III и IV—IV.

Полученные политермы дают возможность судить о ходе процесса изотермического отнятия кислорода от препарата в зависимости от состава. В табл. 50 приведены значения упругости диссоциации, полученные

Упругость диссоциации окислов марганца различного состава

№ п/п	Температура, °C	Состав	lg p	p, атм.	p, мм Hg
1	481,7 ($\frac{1}{T} \times 10^3 = 1,325$)	MnO _{1,96}	-1,010	0,09773	74,27
2	То же	MnO _{1,85}	-1,110	0,07763	58,99
3	» »	MnO _{1,85}	-1,300	0,05012	38,09
4	» »	MnO _{1,60}	-1,600	0,02291	17,41
5	500 ($\frac{1}{T} \times 10^3 = 1,294$)	MnO _{1,96}	-0,770	0,16980	129,1
6	То же	MnO _{1,85}	-0,851	0,14080	107,0
7	» »	MnO _{1,65}	-1,055	0,08816	67,0
8	» »	MnO _{1,60}	-1,335	0,04624	35,14
9	536,7 ($\frac{1}{T} \times 10^3 = 1,235$)	MnO _{1,96}	-0,300	0,50120	380,9
10	То же	MnO _{1,85}	-0,300	0,50120	380,9
11	» »	MnO _{1,65}	-0,391	0,4066	309,0
12	» »	MnO _{1,60}	-0,770	0,1698	129,1

графически на основании политерм, приведенных на фиг. 107 для температур 481,7, 500 и 536,7°. Эти изотермы, представляющие зависимость упругости диссоциации от состава, приведены на фиг. 108. Полученные изотермы, представляющие собой наклонные кривые (фиг. 108) и политермы (фиг. 107), ясно свидетельствуют о том, что упругость диссоциации двуокиси марганца зависит от состава образующегося осадка.

Это объясняется, как мы уже указывали, тем, что образующийся в результате процесса диссоциации двуокиси марганца β-курнакит представляет собою не соединение определенного стехиометрического состава, а β-курнакитовый твердый раствор с переменным в зависимости от условий составом.

Полученные нами данные о зависимости упругости диссоциации от состава подтверждаются также данными других авторов [см., например, 59,

Таблица 51

Упругость диссоциации перенарата 1/42 — β-MnO₂ (см. табл. 20). Навеска 6,75 г

№ опыта	Температура, °C		$\frac{1}{T} \times 10^3$	Давление p, мм Hg	Давление p, атм.	lg p, атм.	p, атм. по ур-нию (2)	Δ p	Примечание
	1	2							
1	380	653	1,531	21,5	0,02829	-1,54837	0,02816	+0,00013	Политерма для состава MnO _{1,95}
2	405	678	1,475	46,3	0,06092	-1,21523	0,05341	+0,00751	
3	425	698	1,433	68,60	0,09028	-1,04441	0,08612	+0,00416	
4	446	719	1,391	86,50	0,1138	-0,94379	0,1382	-0,0244	
5	455	728	1,374	107,5	0,14145	-0,84940	0,1679	-0,0234	
6	476	749	1,335	123,3	0,16220	-0,79000	0,2598	-0,0976	
7	486	759	1,318	274,5	0,3612	-0,44227	0,3167	+0,0445	
8	500	773	1,293	325,5	0,4283	-0,36826	0,4146	+0,0437	

251]. На фиг. 108 для сопоставления приведена изотерма для 583°, полученная Германом и Слонимом [251] для природного пиролюзита с острова Ява, показывающая резкое падение давления при уменьшении содержания кислорода в осадке.

б) *β-Модификация двуокиси марганца, полученная термическим разложением азотнокислого марганца.* Нами была исследована также упругость диссоциации препарата 1/42 (табл. 20) $\beta\text{-MnO}_2$, полученного термическим разложением азотнокислого марганца.

В табл. 51 приведены данные, полученные для указанного препарата при величине навески 6,75 г.

После полного удаления адсорбированной влаги и газов из препарата продолжительным выдерживанием в вакууме при 250° и многократной откачкой была определена упругость диссоциации при температурах в интервале от 380 до 500°. Состав препарата после нагревания при 500° отвечает формуле $\text{MnO}_{1,83}$. Графически полученные данные представлены поллитермой $V-V$ на фиг. 107. Они могут быть выражены, исключая точку 6 (табл. 51), уравнением

$$\lg p = - \frac{22460}{4,571 \cdot T} + 5,9742.$$

В средней части кривой в области температур 446—476° (точки 4, 5 и 6) наблюдается явно выраженный более пологий ход кривой и значительное отклонение от прямолинейного расположения точек, выражаемого уравнением (2). Это вызвано, как и в случае диссоциации природного пиролюзита, сложностью происходящего здесь процесса. В качестве продукта диссоциации вместо чистого β -курнакита образуется β -курнакитовый твердый раствор.

Как показывает сопоставление соответствующих числовых данных, приведенных в табл. 49 и 51, и поллитерм $I-I$ и $V-V$ фиг. 107 в исследованной области температур, синтетический препарат 1/42 $\beta\text{-MnO}_2$ обладает значительно более высокой упругостью диссоциации, чем природный пиролюзит 1/147.

в) *Электролитическая двуокись марганца.* При исследовании упругости диссоциации электролитической двуокиси марганца нами был взят препарат 6/220 (табл. 26), полученный обработкой препарата 2/220 (табл. 26) концентрированной азотной кислотой для возможно более полного удаления примеси полиперманганита, заключавшейся, как показал термический анализ, в исходном образце.

Навеску препарата сначала нагревали и полностью откачивали несколько раз при 250° до тех пор, пока уже не было заметно выделения каких-либо газов. Как показал специальный опыт, при этой температуре уже наблюдалось выделение незначительного количества активного кислорода.

Полученные при исследовании числовые данные для одной из навесок в 3,5 г приведены в табл. 52 и графически представлены на фиг. 109 поллитермами $I-I$, $II-II$, $III-III$ и $IV-IV$, отвечающими, согласно данным химического анализа, составам $\text{MnO}_{1,83}$, $\text{MnO}_{1,86}$, $\text{MnO}_{1,875}$ и $\text{MnO}_{1,56}$ соответственно.

Точки поллитермы $I-I$, отвечающей составу $\text{MnO}_{1,83}$, за исключением точки 7, отвечающей 450°, могут быть выражены уравнением

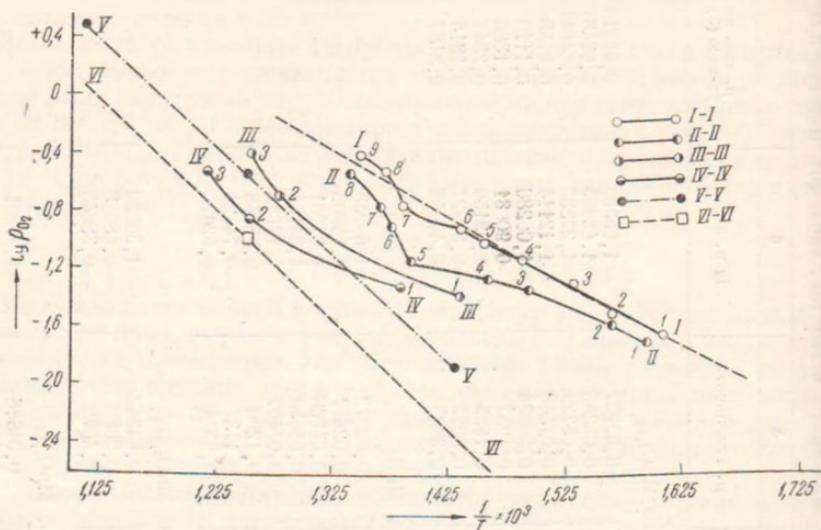
$$\lg p = - \frac{21110}{4,571 \cdot T} + 5,7565.$$

И здесь, как и в случае препарата MnO_2 , полученного термическим разложением азотнокислого марганца, в области температур 425—450° (точки 6 и 7, табл. 52) наблюдается более пологий ход кривой, вызванный, по-

Упругость диссоциации электролитической MnO_2 прирарата 6/220 (см. табл. 26), Навеска 3,50 г

№ опыта	Температура, °C		2	3	4	5	6	7	8
	Температура, °C	Температура, °K							
				$\frac{1}{T} \times 10^3$	p , мм Hg высп.	p , атм. эксл.	$lg p$, атм.	p , атм. по УР-пню (3)	Δp
Полигерма $MnO_{1,83}$									
1	350	623	1,605	17,0	0,02237	—	—	0,02216	+0,00021
2	367	640	1,563	25,0	0,03285	—	—	0,03487	-0,0020
3	380	653	1,531	40,5	0,05329	—	—	0,04847	+0,0048
4	400	673	1,486	57,5	0,07566	—	—	0,07880	-0,00314
5	415	688	1,454	75,5	0,09934	—	—	0,110	-0,01166
6	425	698	1,433	95,5	0,1257	—	—	0,1385	-0,0128
7	450	723	1,383	141,0	0,1855	—	—	0,2347	-0,0492
8	459	732	1,367	229,0	0,3025	—	—	0,2815	+0,0240
9	470	743	1,346	296,0	0,3895	—	—	0,3487	+0,0408
Полигерма $MnO_{1,86}$									
1	355	628	1,592	15,75	0,02072	—	—	—	—
2	367	640	1,562	20,50	0,02697	—	—	—	—
3	398	671	1,490	37,00	0,04868	—	—	—	—
4	413	686	1,458	43,00	0,05658	—	—	—	—
5	446	719	1,391	56,75	0,07467	—	—	—	—
6	455	728	1,374	98,00	0,1290	—	—	—	—
7	460	733	1,364	132,00	0,1737	—	—	—	—
8	475	748	1,3327	226,0	0,2974	—	—	—	—
Полигерма $MnO_{1,875}$									
1	425	698	1,433	33,00	0,04342	—	—	—	—
2	510	783	1,277	158,50	0,2086	—	—	—	—
3	525	798	1,253	310,00	0,4079	—	—	—	—
Полигерма $MnO_{1,86}$									
1	450	723	1,383	37,0	0,04868	—	—	—	—
2	525	798	1,253	141,0	0,1460	—	—	—	—
3	550	823	1,215	229,0	0,3013	—	—	—	—

димому, образованием при диссоциации β -курнакитового твердого раствора. Это особенно ясно видно из хода политермы II—II, отвечающей составу $MnO_{1,38}$. На ней имеется ясно выраженный почти горизонтальный участок кривой в области тех же температур. Как и в случае природного пиролюзита, расположение политерм (фиг. 109), отвечающих различным составам, наглядно свидетельствует о том, что в данном случае упругость диссоциации в сильной степени зависит от состава. Политермы упругости



Фиг. 109. График зависимости $\lg P_{O_2}$ от $\frac{1}{T} \times 10^3$ для препаратов различного состава, полученных термическим разложением образца C/220 (табл. 26) электролитической двуокиси марганца.

I—I — политерма для состава $MnO_{1,38}$; II—II — политерма для состава $MnO_{1,38}$; III—III — политерма для состава $MnO_{1,38}$; IV—IV — политерма для состава $MnO_{1,38}$; V—V — расчетные данные Симонсена [242]; VI—VI — расчетные данные Улиха и Симонсена [45]

диссоциации для всех исследованных образцов (кривые I—I и V—V фиг. 107 и I—I фиг. 109) не укладываются на всем протяжении исследованных температур на прямые линии реакции. Для них всех в определенной области температур наблюдается заметное отклонение от прямолинейного хода, вызванное, повидимому, образованием твердых растворов. Наличие участков аномальных значений на логарифмических кривых упругости диссоциации в пределах одного агрегатного состояния наблюдалось М. И. Кочневым [262] при исследовании упругости диссоциации арсенидов кобальта. Причиной наблюдаемых там аномальных явлений, по мнению автора, являются превращения в кристаллической решетке нагреваемых арсенидов.

Сопоставление тензиметрических данных, полученных для трех препаратов β -модификации MnO_2 — природного пиролюзита, препарата, полученного термическим разложением азотнокислого марганца, и препарата, полученного электролизом, — наглядно свидетельствует о зависимости упругости диссоциации от физико-химической природы образцов. Все исследованные препараты в порядке возрастания для них упругости диссоциации могут быть расположены в ряд: природный пиролюзит — β - MnO_2 из нитрата — электролитическая двуокись.

Как исходные образцы, так и образующиеся в результате диссоциации β -курнакитовые твердые растворы обладают в зависимости от условий различного состава, различной степенью кристаллизации и различной активностью, чем и объясняются расхождения в значениях величин упругости диссоциации. Как мы уже указывали, это подтверждается также и расхождениями в значениях теплот диссоциации для препаратов MnO_2 различного происхождения, которые были получены [45] расчетом из калориметрических данных.

Таким образом, приводимые различными авторами, а также полученные нами данные по упругости диссоциации препаратов различного происхождения и рассчитанные на основании этих данных тепловые эффекты имеют лишь относительное значение. Наиболее близко отвечающими истинным значениям упругости диссоциации для β - MnO_2 являются данные, полученные нами для образца явно кристаллического пиролюзита (образец 1/147, политерма $MnO_{1,98}$, табл. 49) при продолжительном выдерживании образца при данной температуре до достижения равновесного состояния. Но и здесь, как мы видели, процесс осложнен образованием в качестве продукта диссоциации β -курнакитового твердого раствора.

Значительные расхождения в упругости диссоциации различных образцов двуокиси марганца, полученные нами, а также приводимые в литературе, вызваны таким образом: а) различной физико-химической природой исследовавшихся продуктов (природный пиролюзит, безводная MnO_2 , различные модификации MnO_2 , полученные мокрым путем, примесь полиперманганитов и др.); б) характером процесса диссоциации, идущего с образованием β -курнакитовых твердых растворов различного состава, и вследствие этого зависимости упругости диссоциации от состава; в) активностью как исходных образцов, так и продуктов, образующихся в результате их диссоциации; г) неравновесными метастабильными состояниями; д) различиями в методике исследования и др.

г) β -Курнакит, полученный термическим разложением природного пиролюзита. Как мы видели выше, в результате диссоциации различных модификаций двуокиси марганца в качестве продукта диссоциации образуется β -курнакитовый твердый раствор. С повышением температуры содержание избыточного активного кислорода в нем падает, и состав препарата при-

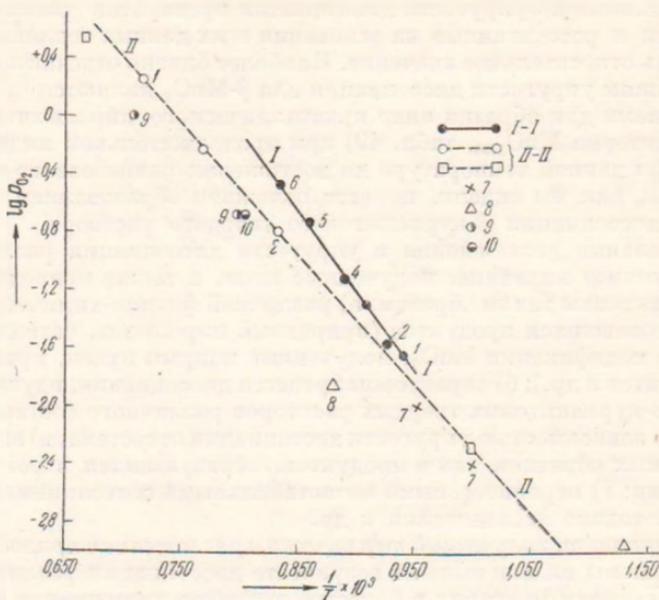
Таблица 53

Упругость диссоциации β - Mn_2O_3 . Навеска 4,80 г

№ опыта	Температура, °C	Температура, °K	$\frac{1}{T} \times 10^3$	p, мм Hg эксп.	p, атм. эксп.	lg p, атм. эксп.	p, атм. по ур-нию (4)	Δp	Тепловой эффект H (кал), рассчитанный по уравнению (2) (МММ опытов)
1	790	1063	0,9407	17,5	0,02203	-1,63777	0,02270	+0,0003	49012 (1—4) 51310 (1—4)
2	800	1073	0,9320	20,5	0,02698	-1,56906	0,02838	-0,00133	49760 (2—4)
3	825	1098	0,9108	38,0	0,0500	-1,30103	0,04831	+0,0017	51310 (3—1) 50580 (3—5)
4	850	1123	0,8905	58,0	0,0763	-1,11738	0,08035	-0,0041	49112 (4—1) 51740 (4—6) 49760 (4—2)
5	890	1163	0,8598	139,0	0,1829	-0,73780	0,1734	+0,0095	50580 (5—3) 45760 (5—6)
6	925	1198	0,8347	248,0	0,3263	-0,48636	0,3261	+0,0002	51740 (6—4) 45760 (6—5)

ближается к составу трехокси. При нагревании последней на воздухе выше 900—950°, как следует из рассмотрения соответствующих термограмм и диаграмм состав — температура (см., например, термограмму I—I фиг. 16 для препарата 1/142, табл. 7 и соответствующую кривую состав — температура I фиг. 20), трехокись диссоциирует с образованием $\beta\text{-Mn}_2\text{O}_3$ (β -гаусманитовых твердых растворов).

Нами были получены данные по упругости диссоциации $\beta\text{-Mn}_2\text{O}_3$ в зависимости от температуры. В табл. 53 приведены значения, полученные для навески 4,80 г $\beta\text{-Mn}_2\text{O}_3$ состава $\text{MnO}_{1,51}$, синтезированной нагреванием



Фиг. 110. График зависимости $\lg p_{\text{O}_2}$ от $\frac{1}{T} \times 10^3$ для реакции диссоциации β -курванита: $6\text{Mn}_2\text{O}_3 \rightarrow 4\text{Mn}_3\text{O}_4 + \text{O}_2$.

I—I — Роде; 7 — Татвевская, Чуфаров и Антонов [250]; 8 — Симон и Фехер [59]; 9 — Мейер и Рётгере [244]; 10 — Хонда и Соне [47];

II—II — Симонсен [242] и Улих и Симонсен [45], по расчету

природного пиролюзита 1/147 при 700° (см. табл. 9). После продолжительного выдерживания образца при указанной температуре с непрерывным откачиванием до полного удаления выделяющихся газов образец нагревали последовательно при температурах от 790 до 925° с выдерживанием при каждой из них до равновесного состояния. Состав навески после нагревания отвечал формуле $\text{MnO}_{1,45}$.

Графически полученные значения представлены на фиг. 110 прямой I—I. Они могут быть выражены уравнением

$$\lg p = -\frac{49885}{4,571 \cdot T} + 8,623.$$

Как показывает сопоставление, полученные нами данные (прямая I—I) довольно близки к таковым, полученным расчетом [45] из термодинамических данных (прямая II—II).

Тепловой эффект имеющей здесь место реакции диссоциации



рассчитанный для ряда попарно взятых значений температур и соответствующих им давлений, приведен в графе 9 табл. 53. Он колеблется в пределах от 45 760 до 51 740 кал и отвечает для подсчитанных значений в среднем около 49 700 кал. Подсчет его по термохимическим данным дает 50 200 кал. [45].

Исследование упругости диссоциации образца криптомелана 1/9 (см. табл. 28) показало, что нагревание его вплоть до 500° не ведет к заметному разложению препарата с выделением кислорода. При таком нагревании происходит лишь непрерывное с повышением температуры удаление воды из вещества. Влияние примеси криптомелана на величину упругости диссоциации двуокиси марганца не исследовано.

В. ВЫВОДЫ

Проведено тензиметрическое изучение статическим методом исследования: а) ряда препаратов двуокиси марганца различного происхождения и б) β -курнакита, полученного термическим разложением природного пиролюзита.

1. Препараты β -модификации двуокиси марганца. Определены политермы упругости диссоциации для трех препаратов β -модификации MnO_2 : природного пиролюзита, препарата, полученного термическим разложением азотнокислого марганца, и препарата, полученного электролизом.

Зависимость упругости диссоциации от температуры для этих образцов может быть выражена следующими уравнениями:

$\lg p = -\frac{35\,940}{4,571 \cdot T} + 9,4092$ — для образца природного пиролюзита для состава $MnO_{1,96}$ в пределах 415—487°; $\lg p = -\frac{22\,460}{4,571 \cdot T} + 5,9746$ — для препарата β - MnO_2 , полученного термическим разложением азотнокислого марганца, для состава $MnO_{1,95}$ в пределах 380—500°; $\lg p = -\frac{21\,110}{4,571 \cdot T} + 5,7565$ — для препарата электролитической двуокиси марганца для состава $MnO_{1,93}$ в пределах 350—470°.

Сопоставление полученных данных наглядно свидетельствует о зависимости упругости диссоциации от физико-химической природы образцов и их состава.

Все исследованные препараты в порядке возрастания для них упругости диссоциации могут быть расположены в ряд: природный пиролюзит — β - MnO_2 из нитрата — электролитическая двуокись.

Образующиеся в результате диссоциации двуокиси марганца β -курнакитовые твердые растворы обладают, в зависимости от условий, различным составом, различной степенью упорядоченности кристаллической решетки и различной активностью, чем и объясняются расхождения в значениях величин упругости диссоциации. Это подтверждается также расхождением в значениях теплот диссоциации для препаратов MnO_2 различного происхождения, полученных расчетом из калориметрических данных.

Значительные расхождения в упругости диссоциации различных образцов двуокиси марганца, полученные нами, а также приводимые в литературе, вызваны: а) различной физико-химической природой исследовавшихся продуктов (природный пиролюзит, безводная MnO_2 , различные модификации MnO_2 , полученные мокрым путем, примесь полиперманганитов и др.); б) характером процесса диссоциации, идущего с образованием β -курнакитовых твердых растворов различного состава, и вследствие этого зависимостью упругости диссоциации от состава; в) активностью исходных

образцов, а также аморфностью и активностью продуктов, образующихся в результате их диссоциации; г) неравновесными состояниями; д) различиями в методике исследования и др.

2. П р е п а р а т ы β -к у р н а к и т а. Зависимость упругости диссоциации от температуры для препарата β -курнакита (для состава $MnO_{1.4}$), полученного термическим разложением природного пиролюзита, может быть выражена уравнением $\lg p = -\frac{49885}{4.571 \cdot T} + 8,623$ — в пределах 790—925°. Процесс диссоциации идет с образованием β - Mn_3O_4 (β -гаусманитовых твердых растворов.)

3. Диссоциация β - Mn_3O_4 при нагревании на воздухе и в вакууме вплоть до 1300°, вопреки данным некоторых авторов, не имеет места.

4. Образцы синтетического криptomелана при нагревании в вакууме до 500° заметным образом не диссоциируют с выделением кислорода. При нагревании происходит лишь непрерывное удаление из вещества воды.

Полученные результаты дают материал для дальнейших исследований в области термической диссоциации кислородных соединений марганца.

ХІХ. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПСИЛОМЕЛАНОВ РАЗЛИЧНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

А. ОБЩИЙ ОБЗОР

Результаты, полученные при изучении искусственных и природных образцов различных оксидов и гидрооксидов марганца и полиперманганитов, представляют существенное значение для познания физико-химической природы гидратированных марганцовых минералов, объединяемых в особую группу псиломеланов. В эту группу обычно относили целый ряд гелеобразных минералов, содержащих в своем составе переменные количества оксидов различных элементов. Обычно им приписывали валовую формулу $m\text{RO} \cdot \text{MnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, где RO может отвечать оксидам калия, лития, бария, кальция, двухвалентного марганца, меди, кобальта, никеля, цинка и пр.

В настоящее время, как мы увидим ниже, наши прежние представления об исключительно гелеобразном характере псиломеланов должны быть изменены, так как в результате химического и рентгеновского исследования среди образований рассматриваемого типа выделены некоторые разновидности псиломеланов, отвечающих минералам с определенной кристаллической решеткой. В составе последних наблюдается заметное содержание того или другого элемента. В качестве примера можно указать на криптомелан (содержащий калий), романешит (содержащий барий), рансьент (содержащий кальций) и др.

Образования, относимые в группу псиломеланов, встречаются обычно в черных плотных колломорфных, натечных формах или шоколадно-бурых порошковатых массах. В месторождениях они часто встречаются в значительных количествах; образуются как в условиях выветривания марганцовых месторождений, так и при гидротермальных процессах [73].

При исследовании полированных шлифов псиломеланов при скрещенных николях нередко можно заметить, как указывает А. Г. Бетехтин [18], что псиломелановая масса состоит из анизотропных тонкозернистых агрегатов. Нередко в смеси с псиломеланом присутствует пиролюзит, возникающий за счет дегидратации и окисления псиломелана.

Псиломелан в отличие от пиролюзита дает при кипячении с серной кислотой более или менее сильно выраженное розовое или фиолетово-красное окрашивание раствора (реакция Фаддеева). Многими авторами [41, 62] исследованы различные физические свойства псиломеланов — оптические свойства, электропроводность, термоэлектрические свойства, коэффициент намагничивания и др.

Взгляды на физико-химическую природу псиломеланов с течением времени претерпевали различные видоизменения. Соотношения, наблюдаемые в этой сложной группе минералов, до сих пор оставались невыясненными.

Сильное колебание в составе псиломеланов, по мнению некоторых авторов [237], объясняется способностью марганцовых гелей к адсорбции посторонних веществ. Вследствие этого химический состав псиломеланов не может быть выражен простой определенной химической формулой. С этой точки зрения псиломеланы являются продуктами старения геля MnO_2 , заключающего переменные количества адсорбированных окислов других металлов.

Постоянство содержания различных примесей в некоторых образцах псиломеланов дало, однако, основание многим исследователям рассматривать псиломеланы как соединения определенного состава, отвечающие солям различных кислот, производных от окислов марганца различной валентности. В связи с этим состав псиломеланов выражали [62] формулами $2(Mn, R)O \cdot 3MnO_2 \cdot nH_2O$; $3(Mn, R)O \cdot 12MnO_2 \cdot 4nH_2O$; $RO \cdot 4MnO_2 \cdot (1,0-1,5)H_2O$ и $H_2Mn^{2+}(Mn^{6+}O_5)$, где R отвечает посторонним металлам, входящим в состав псиломелана.

Другие авторы [62] рассматривали их как смеси пиролюзита с солями кислот различного состава, производными от окислов марганца различной валентности, например: $nBaO \cdot Mn_2O_3$; $RO \cdot 2MnO_2 \cdot 2nH_2O$; $RO \cdot 8MnO_2 \cdot (0-3,0)H_2O$ для бариевых и $RO \cdot (14-24)MnO_2 \cdot (4-5)H_2O$ для калиевых псиломеланов. Третьи [62] рассматривали их как смеси различных перманганатов марганца, в которых часть двухвалентного марганца замещена барием и небольшим количеством других окислов — кальция, магния, кобальта, меди, железа, алюминия и щелочей — или же как смеси манганатов двухвалентных и трехвалентных металлов общей формулы $R_1^{+}Mn^{6+}O_5 \cdot nR_2^{+}(Mn^{6+}O_5)_3$.

Имея в виду значительные колебания в составе псиломеланов и то, что марганец присутствует в них в различных степенях окисления, А. К. Болдырев [263] предлагает делить псиломеланы и вады на несколько самостоятельных минералогических видов, отличающихся друг от друга относительным содержанием активного кислорода и содержанием воды. Для наглядности такого деления он применяет треугольник состава с MnO_2 , MnO и H_2O в качестве компонентов.

В. И. Вернадский [8] считает, что двуокись марганца, проявляя кислотные свойства, может давать соли, как, например, $BaMnO_3$, а также сложные ангидриды, способные образовывать сложные соли. В качестве примера сложных ангидридов автор приводит $Fe_2O_3 \cdot MnO_2$, т. е. Fe_2MnO_5 , марганцовые соли которого неопределенной формулы находятся, по мнению автора, в псиломеланах и вадах. По мнению А. Г. Бетехтина [18], псиломеланы представляют собой большую частью сложные окислы или соли марганцоватистых кислот (H_2MnO_3 , H_4MnO_4 и др.). Другие авторы считают, что в псиломеланах имеют место еще более сложные соотношения. Так например, М. Н. Годлевский [264] рассматривает псиломеланы как твердые растворы манганита ($MnO \cdot OH$), пиролюзита, полианита и, возможно, других окислов марганца друг в друге и воды в них.

В результате рентгеновского исследования последних десятков лет среди псиломеланов выделено несколько отдельных разновидностей.

Так, Рамселл [15, 2265] нашел, что существуют по крайней мере две структурно различающиеся разновидности псиломеланов. Одна из них — с высоким содержанием бария, другая отвечает калиевому псиломелану, названному автором «истинным псиломеланом». Для последнего Флейшером и Ричмондом [19] было предложено название криптомелан. Состав его отвечал формуле $KR_2O_{16}(?)$, где R — главным образом Mn^{4+} , а также Mn^{2+} , Zn, Co. В табл. 29 (графа 4) приведены рентгеновские данные [19] для образца природного криптомелана из Аризоны. Для параметров

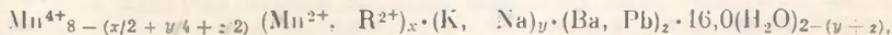
тетрагональной пространственно-центрированной решетки криптомелана Грюнером [224] были найдены значения: $a = 9,82 \text{ \AA}$; $c = 2,86 \text{ \AA}$ и $c/a = 0,291$.

Бариевый псиломелан был выделен впервые Лакруа под названием романешита. По данным Во [159], образцы бариевых псиломеланов являются гидратированными перманганитами бария формулы $H_4R_2Mn_8O_{20}$ (где $R = Ba, Mn, Mg, Co, Ca, Ni$ и другим двухвалентным металлам), т. е. производными гипотетической марганцоватистой кислоты $8MnO_2 \cdot 4H_2O$. Эти образцы орторомбической системы с параметрами элементарной ячейки: $a = 9,1 \text{ \AA}$; $b = 13,7 \text{ \AA}$ и $c = 2,86 \text{ \AA}$. В табл. 29 (графа 6) приведены рентгеновские данные [19] для образца бариевого псиломелана (романешита) из Шнееберга в Саксонии.

На основании рентгеновского исследования псиломеланов, содержащих в своем составе различные посторонние металлы, Флейшером и Ричмондом [19] наряду с криптомеланом и бариевым псиломеланом были выделены в качестве самостоятельных минеральных видов следующие псиломеланы: раисейт ($Ca, Mn^{2+}Mn_2^+O_9 \cdot 3H_2O(?)$, содержащий в своем составе кальций, коронадит PbR_8O_{16} , содержащий свинец (где R — главным образом Mn^{4+} , Mn^{2+} , Cu , Zn), креллерит $CuMn_2O_4$, содержащий медь, гетероцит $ZnMn_2O_4$, содержащий цинк, и другие минералы, которым авторы приписывают в некоторых случаях весьма сложные формулы.

Авторы [19] предлагают сохранить название псиломелан за определенным, довольно часто встречающимся минералом, являющимся перманганитом бария с химической формулой $BaR_8O_{18} \cdot 2H_2O(?)$, где R отвечает главным образом Mn^{4+} , а также Mn^{2+} и Co . Вода является существенной составной частью этого минерала в отличие от голландита, состав которого весьма близок к нему, а именно: BaR_8O_{16} , где R отвечает главным образом Mn^{4+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} и Co . Формула $H_4R_2Mn_8O_{20}$, предложенная авторами для химического состава псиломелана, является вариантом формулы Во [159], так как приведенное выражение по существу отвечает $R_2Mn_8O_{18} \cdot 2H_2O$. В советской литературе [73] бариевый псиломелан обычно называется романешитом.

В результате химического и рентгеновского исследования соотношений, наблюдаемых между криптомеланом, голландитом и коронадитом, Грюнером [224] было найдено, что указанные минералы изоструктурны и образуют друг с другом изоморфные смеси. Состав их может быть выражен общей формулой:



в которой K , Ba и Pb занимают одинаковое положение. Соотношение $x : y : z$ зависит от степени окисления марганца, которая в свою очередь зависит от условий образования минералов.

По данным Грюнера [131], криптомелан устойчив до $500-540^\circ$. При нагревании выше этой температуры его линии на рентгенограмме заменяются линиями кубической β - Mn_2O_3 (β -курнакита), а при еще более высокой температуре — линиями гаусманита. Размеры пространственно-центрированной элементарной ячейки криптомелана, как уже было указано, оказались равными: $a = 9,82 \text{ \AA}$ и $c = 2,86 \text{ \AA}$. Замечательно то, что размер параметра с ячейки криптомелана (а для коронадита и голландита $c/2$) равен такому же для пиролюзита. Как показано нами выше, синтетический криптомелан устойчив при нагревании вплоть до 750° . Появление на рентгенограмме линий кубического β -курнакита при нагревании криптомелана до высоких температур на самом деле есть следствие диссоциации примеси β - MnO_2 , заключавшейся в исходном образце. Уже ранее Во [159] указал,

что значение параметра c для бариевого псиломелана и для пролюзита одно и то же и что для манганита ($MnO \cdot OH$) значение c в два раза больше, чем для бариевого псиломелана (равно $5,74 \text{ \AA}$). Отсюда можно вывести заключение, что параллельно оси c минералы эти построены с соблюдением подобия. Это подтверждается также их жилковатым строением, наблюдаемым параллельно оси c . Вся вода, заключающаяся в образцах псиломеланов, может быть практически удалена полностью без разрушения структуры кристаллической решетки, значит, по своей природе она представляет собой воду цеолитного типа.

Замещение части ионов четырехвалентного марганца ионами марганца низшей валентности или ионами других металлов в соединениях псиломеланового типа происходит с соблюдением электростатического равновесия в молекулах этих соединений. Здесь наблюдаются те же соотношения, которые, согласно мнению Грюнера [224] и других авторов, имеют место у минералов групп монтмориллонита, галлуазита и др. Количество примесей к основному минералу не случайно, а соответствует количеству валентностей, освобождающихся в процессе замещения элементов высшей валентности низшими.

Самсон и Водслей [221] провели исследование изотропного гелеобразного минерала псиломеланового типа общей формулы $(Na, K)_2O \cdot xMnO_2 \cdot yMn_2O_3 \cdot zMnO$ состава $MnO_{1,88}$ из Бухана (Виктория, Америка). Его решетка оказалась тетрагональной с параметрами $a = 6,97 \text{ \AA}$ и $c = 7,12 \text{ \AA}$, или же $a = 9,89 \text{ \AA}$ и $c = 7,12 \text{ \AA}$. Рентгеновский и химический анализы показали, что по своим свойствам и поведению он близок к так называемым манганитам марганца и к криптомелану.

Водслею [222] было найдено, что после взбалтывания синтетических препаратов $(Na, Mn) Mn_2O_7 \cdot nH_2O$, полученных окислением гидрата закиси марганца в присутствии ионов натрия, с солями различных металлов происходит замещение натрия ионами этих металлов. Химический состав и рентгенограммы таких препаратов, подвергнутых гидротермальному старению, сопоставлены автором с природными образцами, содержащими барий (бариевый псиломелан), цинк (халькофанит), свинец (цезаролит и коронадит), медь (лампадит), литий (литнофорит) и кальций (рансеит). Автор высказал предположение об образовании указанных минералов в природных условиях через пирохроит ($MnO \cdot H_2O$) и его продукты окисления при воздействии минерализующих растворов, содержащих указанные металлы.

Х. С. Никогосьяном [75] была записана кривая нагревания образца псиломелана. Автор считает, что получившиеся на кривой нагревания эндотермические эффекты отвечают манганитовой (при $365-400^\circ$) и пиролюзитовой (при $960-990^\circ$) остановкам. По данным того же автора, на кривой нагревания вода, кроме указанных двух остановок, имеет также и остановку (при $660-680^\circ$), отвечающая, как полагает автор, полиморфному превращению полианита в пиролюзит. На самом деле, как следует из приведенных ниже данных, диссоциация соединений псиломеланового типа протекает иным путем.

Кулпом и Перфетти [76] были получены кривые нагревания для некоторых образцов минералов псиломеланового типа из различных месторождений. Типичным для этих соединений авторы считают наличие на их дифференциальных термограммах размытого экзотермического эффекта в интервале температур от 800 до 1000° , возможно, отвечающего реакции рекристаллизации. Авторы полагают, что при более низких температурах соединения псиломеланового типа не претерпевают каких-либо превращений, связанных с тепловыми эффектами. Имеющиеся на кривых нагревания, кроме указанного экзотермического эффекта, эндотермические

эффекты они приписывают примесям пиролюзита, манганита, гетита, лепидокрокита и других точно не установленных соединений.

Псиломелан и пиролюзит, по Кауфману и Дон Диллингу [157], могут быть различимы на основании дифференциальных кривых нагревания. На кривой нагревания псиломелана авторы получили хорошо выраженный эндотермический эффект около 840° , а на кривой нагревания пиролюзита два эндотермических эффекта, расположенных при более низких температурах, а именно при 670 и 710° . Как нами будет показано ниже, это мнение авторов не отвечает действительности. Псиломеланы, представляющие собой в большинстве случаев смесь двуокиси марганца и полиперманганитов, дают более сложные дифференциальные кривые нагревания, чем пиролюзит.

На дифференциальной кривой нагревания вада из Монтана, приводимой последними авторами, имеется лишь один ясно выраженный эндотермический эффект около 200° . Аналогичный, но более слабо выраженный эффект имеется и на дифференциальной кривой нагревания второго образца вада из Теннесси. На самом деле, как будет показано ниже, образцы вадов тоже дают более сложные кривые.

Б. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Изложенные выше результаты, полученные при исследовании индивидуальных кислородных соединений марганца и полиперманганитов, значительно облегчают решение вопроса относительно физико-химической природы группы гидратированных, иногда коллоидальных, а иногда и раскристаллизованных окисных марганцовых минералов, объединяемых обычно в особую группу псиломеланов.

Как следует из изложенного обзора, псиломеланы с физико-химической точки зрения рассматриваются различными авторами: 1) или как соли различных марганцовых и марганцоватистых кислот (манганиты и перманганиты), 2) или как смеси различных окислов и гидроксидов марганца, содержащие переменные количества адсорбированных окислов других металлов, 3) или, наконец, как твердые растворы окислов и гидроксидов манганитов и перманганитов между собой.

Нами было проведено физико-химическое исследование 14 различных образцов, полученных под названием псиломеланов, из минералогических музеев Союза: Геологического музея Академии Наук СССР и музея Ленинградского горного института. Результаты химического, термического, рентгеновского и минераграфического* исследований образцов, отобранных под бинокулярной лупой, приведены в табл. 54.

Из исследованных образцов два (14/201 и 15/145) дали термограммы и рентгенограммы, типичные для пиролюзита, и отвечали, таким образом, β -модификации MnO_2 . Образец 16/137 оказался смесью пиролюзита и α -браунита. Два образца (10/179 и 11/175) оказались отвечающими γ -модификации MnO_2 . На термограммах этих образцов 1—1 и 2—2 (фиг. 111) имеются экзотермические эффекты с максимумами при 350 и 358° , отвечающие превращению γ -модификации двуокиси марганца в β -модификацию.

При дальнейшем нагревании на обеих термограммах имеются по три типичных для β -модификации двуокиси эндотермических эффекта— β -пиролюзитовый, β -курнакитовый и β -гаусманитовый.

* Минераграфическое исследование полупрозрачных шлифов пяти из приведенных здесь образцов выполнено А. Т. Суловым и А. Г. Бетехтиным, которым выражаем свою благодарность за проведенное исследование.

Результаты исследования пелломеделанов различных месторождений

№ п/п	№ образца	Характеристика образца и месторождение	Атомы на 1 атом марганца	Химический состав, %											Фазовый состав				
				MnO ₂	MnO	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	BaO	P ₂ O ₅	SO ₂	K ₂ O	Сумма	H ₂ O по разности	по термическому анализу	по рентгеноанализу	по минерграфическому анализу
1	1/135	Пелломеделан плотный, Урал. Из Геологического музея АН СССР (№ 11851)	1,98	85,79	1,04	1,66	1,45	0,41	0,40	0,04	Нет	0,11	0,03	0,97	90,33	9,67	У-МnO ₂ + криптомелан	Линий нет	Две различные разновидности + пиролюзит
2	2/198	Пелломеделан плотный, Урал. Из Геологического музея АН СССР (№ 198)	1,99	84,64	1,85	2,72	1,96	1,09	0,48	0,29	Следы	0,20	0,10	Не опред.	93,33	6,67	β-MnO ₂ + криптомелан	Криптомелан	—
3	3/152	Пелломеделан плотный, Урал. Из Геологического музея АН СССР (№ 22653)	1,95	79,79	1,74	0,74	1,55	1,45	0,60	сл.	Нет	0,23	0,10	1,32	85,09	14,91	То же	То же	Пелломеделан + браунит
4	4/166	Пелломеделан в наточных формах на плотном пелломеделе, из Рашау в Саксонии. Из музея Ленинградского горного института (№ 307—9)	1,96	76,43	2,59	0,46	5,11	0,41	—	—	—	0,19	—	2,51	—	—	»	»	Пелломеделан + гидротематит + пиролюзит (очень мало)

Таблица 54 (продолжение)

№ п/п	№ образца	Характеристика образца и месторождение	Атомы нислорода на 1 атом катиона	Химический состав, %										Фазовый состав						
				MnO	Mn ₂ O	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	BaO	P ₂ O ₅	SO ₃	K ₂ O	Сумма	H ₂ O по разности	по термическому анализу шпателью	по рентгенофлюидному анализу	по минералографическому анализу	
5	5/134	Песчломелан в виде плотных и кристаллических агрегатов, получен год назад вавшем подвизити, из Ильменау в Тюрингии; из Геологического музея АН СССР (№ 5275)	1,97	79,20	2,01	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	То же	То же	Песчломелан + пиролюзит?	
6	6/200	Песчломелан плотный, Урал. Из минералогического кабинета Ленинградского гос. ун-та (№ 200)	1,95	76,51	3,29	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	»	»	—	
7	7/197	Песчломелан с браунитом (?), плотный, Урал. Из Геологического музея АН СССР (№ 35107)	1,96	83,14	2,86	1,02	4,45	1,80	0,21	0,04	0,26	0,50	0,73	94,28	5,72	—	»	»	—	
8	8/305	Песчломелан, в шпательных формах на плотном песчломелане; Урал. Из музея Ленинградского горного института	1,95	77,33	3,32	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

Таблица 54 (окончание)

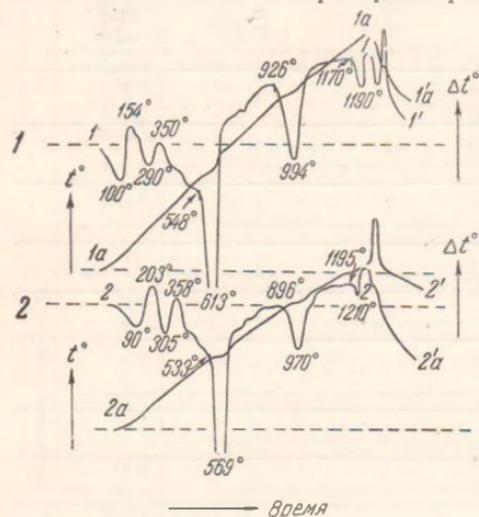
№ п/п	№ образца	Характеристика образца и место рождения	Атомы кислорода на 1 атом марганца	Химический состав, %										Фазовый состав					
				MnO ₂	MnO	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	BaO	P ₂ O ₅	SO ₃	K ₂ O	Сумма	H ₂ O по равенству	по термическому анализу	по рентгенометрии	по минералогическому анализу
12	12/135к	Испломелан 1/135, обработан при нагревании концентрированной азотной кислотой и течение 15 час.	1,99	90,31	0,95	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
13	13/152к	Испломелан 3/152, обработан при нагревании концентрированной азотной кислотой в течение 15 час.	1,95	88,01	3,51	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
14	14/201	Испломелан, плотный, из Платтена, Чехословакия. Из Геологического музея АН СССР . . .	1,96	86,00	3,41	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
15	15/145	Испломелан, плотный; из Минералогического кабинета Ленинградского Гос. Ун-та . . .	1,97	80,29	2,46	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
16	16/137	Испломелан, плотный; из Индии; из Геологического музея АН СССР . . .	1,87	70,86	8,54	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

В начале обеих кривых имеются, кроме того, экзотермические эффекты с максимумами при 154 и 203°. Эти эффекты сохраняются при нагревании в вакууме и отвечают еще не изученному экзотермическому процессу.

Линии рентгенограмм для обоих рассматриваемых образцов псиломеланов совпадают с таковыми для γ -модификации двуокиси марганца и подтверждают данные термического анализа. Таким образом, два последних образца псиломеланов представляли собой γ -модификацию двуокиси.

Все остальные исследованные образцы дали более сложные термограммы, отличающиеся от термограмм различных модификаций чистых окислов и перманганитов. Исследование показало, что термограммы их отвечают смесям одной из модификаций двуокиси марганца (β - или γ - MnO_2) с криptomеланом или полиперманганитом бария.

На фиг. 112 приведены термограммы образцов, типичные для смесей двуокиси марганца с криptomеланом. Термограмма 1—1 отвечает образцу псиломелана 1/135 с соотношением между марганцем и кислородом, отвечающим формуле $MnO_{1,98}$, и содержанием 0,97% окиси калия. Исследование образца под микроскопом показало, что он сложен из двух разновидностей псиломелана, различных по своей физической структуре. Первая, более грубокристаллическая разновидность состояла из обломков марганцового минерала, видимо, скрытокристаллического строения; вторая разновидность представлена также скрытокристаллическим, а местами типичным коллоидным псиломеланом, цементующим упомянутые выше обломки. В пустотах в результате рекристаллизации образовался тонковолокнистый пиролюзит. Образец не дал на рентгенограмме линий.



Фиг. 111. Термограммы образцов, полученных под названием псиломеланов.

1 — образец 10/179, Урал; 2 — образец 11/175, Монте Балдо (Италия)

Видимо, скрытокристаллического строения; вторая разновидность представлена также скрытокристаллическим, а местами типичным коллоидным псиломеланом, цементующим упомянутые выше обломки. В пустотах в результате рекристаллизации образовался тонковолокнистый пиролюзит. Образец не дал на рентгенограмме линий.

На термограмме этого образца за эндотермическим эффектом от комнатной температуры до 192°, отвечающим удалению воды, следует экзотермический эффект при 352—408°, отвечающий превращению γ -модификации двуокиси марганца в β -модификацию. В дальнейшем кроме пиролюзитового (при 430—614°), β -курнакитового (при 921—983°) и гаусманитового (при 1150—1192°) эффектов, типичных для образовавшейся β -модификации двуокиси, имеются эффекты, типичные для криptomелана. Ему отвечает перелом в области пиролюзитового эффекта при 570°, появившийся вследствие наложения на него экзотермического эффекта кристаллизации криptomелана, и дополнительный перманганитовый эффект разложения последнего при 862—884°. Таким образом, как показывает термический анализ, образец состоит из смеси γ -модификации двуокиси и криptomелана.

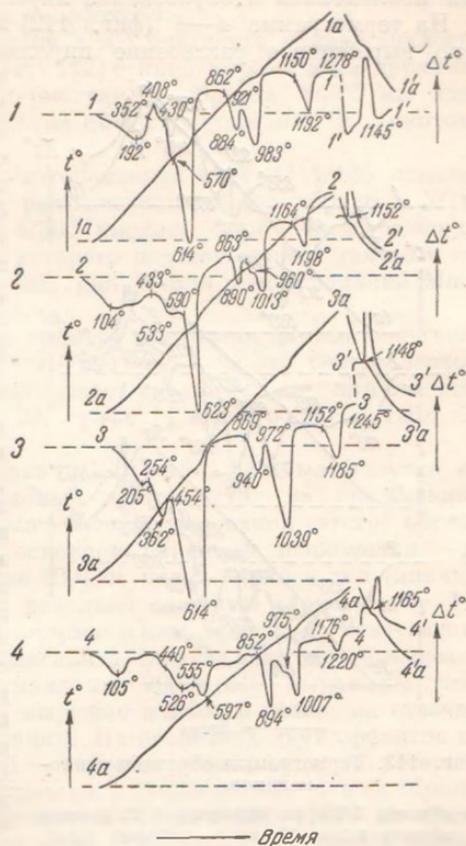
На термограмме 2—2 (фиг. 112) псиломелана 2/198 с соотношением кислорода и марганца, отвечающим формуле $MnO_{1,99}$, имеются помимо

эффектов пролюзитового (при 433—623°), β -курнакитового (при 960—1013°) и β -гаусманитового (при 1164—1198°), типичных для β -модификации двуокиси марганца, еще эффекты, вызванные наличием в образце криptomелана, а именно перелом при 533—590°, отвечающий наложению эффекта кристаллизации криptomелана на пролюзитовый эффект, и перманганитовый эффект при 863—890°, отвечающий разложению криptomелана. На рентгенограмме образца имелись лишь линии криptomелана. Линий двуокиси марганца не было вследствие ее аморфности. Таким образом, образец состоял из смеси пролюзита и криptomелана.

Образец псиломелана 3/152 с соотношением марганца и кислорода, отвечающим формуле $MnO_{1,95}$, при минераграфическом исследовании показал, что он состоит в основном из скрытокристаллического псиломелана и небольшого количества браунита. Псиломелан в некоторых участках слабо поляризует свет. Вдоль стенок пустот наблюдается, кроме того, в очень небольшом количестве особая разновидность псиломелана (возможно, рансьейта, сильно поляризующего свет). Браунит — кристаллический зернистый, поляризует свет слабо; местами нацело замещен псиломеланом. В шлифе встречаются зерна кварца и нерудного минерала, частично замещенного псиломеланом. На термограмме 3—3 (фиг. 112) этого образца помимо эффектов, типичных для двуокиси марганца, имеется перманганитовый эффект при 869—940°, свойственный криptomелану. Кроме того, в начале кривой имеется еще не изученный эндотермический эффект при 254—362°.

Рентгенограмма начального образца дала лишь линии криptomелана. После продолжительного нагревания образца при 500° на рентгенограмме наряду с линиями криptomелана появились линии β -модификации двуокиси марганца, что подтверждает данные термического анализа, что образец состоял из смеси β -модификации двуокиси марганца и криptomелана.

Образец псиломелана 4/146 представлял собой агрегаты натечной формы на плотном псиломелане. Он содержал 2,51% окиси калия и 5,11% окиси железа. Минераграфическое исследование показало, что он состоял в основном из псиломелана и в меньшем количестве из гидротематита. В совершенно



Фиг. 112. Термограммы образцов псиломеланов.

1 — образец 1/135, Урал; 2 — образец 2/198, Урал;
3 — образец 3/152, Урал; 4 — образец 4/146, из Ратау в Саксонии

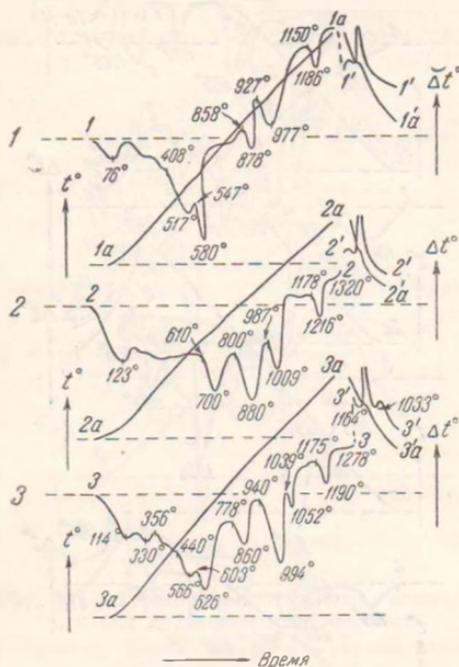
ничтожном количестве в нем присутствовал также пиролюзит. Псилломелан в сплошных скрытокристаллических массах почти совершенно не действует на поляризованный свет. Чрезвычайно характерны были в этом образце крупные колломорфные образования псилломелана почковидной формы. Центральные части этих образований были сложены лучистым гидротематитом. Около пустот наблюдалось проявление явной дегидратации псилломелана и образование пиролюзита.

На термограмме 4—4 (фиг. 112) исследованного образца имеются ясно выраженное раздвоение пиролюзитового эффекта при 555°, вызванное наложением экзотермического эффекта кристаллизации криptomелана на пиролюзитовый эффект диссоциации двуокиси, и перманганитовый эффект при 852—894°, свидетельствующие, что образец состоял из смеси пиролюзита и криptomелана. Наличие последнего подтверждается его линиями на рентгенограмме образца. Линий пиролюзита обнаружено не было.

На фиг. 113 приведены термограммы еще для трех образцов псилломеланов из различных месторождений. Образец 5/134 имел вид плотных и кристаллических агрегатов с соотношением кислорода и марганца, отвечающим формуле $MnO_{1,07}$. Он был получен под названием полианита. Минераграфическое исследование показало, что образец был сложен из довольно однородной массы коллоидного псилломелана, очень слабо действующего на поляризованный свет. Образец содержал довольно много нерудного материала в виде включений мелких зерен (кварц и, возможно, барит). Отдельные, сравнительно хорошо кристаллизованные

участки сложены агрегатами мельчайших, отчетливо поляризующих свет пластинок, напоминающих пиролюзит. На его термограмме 1—1 (фиг. 113) наряду с эффектами при 408—580°, 927—977° и при 1150—1186°, характерными для пиролюзита, имеются: раздвоение пиролюзитового эффекта при 547° и наличие перманганитового эффекта при 858—878°, указывающие, что образец состоял из смеси пиролюзита и криptomелана. Наличие последнего подтверждается рентгеновским анализом образца, давшим на рентгенограмме линии криptomелана.

Термограммы 2—2 и 3—3, представленные на фиг. 113, отвечают образцам псилломеланов 6/200 и 7/197. Наряду с эффектами, характерными для пиролюзита, на термограммах их имеются перманганитовые эффекты при 800—880° и 778—860° соответственно, что свидетельствует о том, что эти образцы также представляли собой смесь двуокиси марганца и криptomелана. Кроме того, имеющийся на термограмме 3—3 образца 7/197 экзотермический эффект при 330—356° указывает, что двуокись в данном



Фиг. 113. Термограммы образцов псилломеланов.

1 — образец 5/134, из Ильменау в Тюрингии;
образец 6/200, Урал; 2 — образец 7/197,
Урал

образце присутствовала в виде γ -модификации. Небольшой эндотермический эффект при 1039—1052° на термограмме образца 7/197 α -браунитовый, отвечающий переходу α -браунита в β -браунит. Он указывает на наличие в образце небольшого количества примеси браунита. Таким образом, псиломелан 7/197 состоял из смеси трех фаз: γ - MnO_2 , криптомелана и α -браунита. Наличие криптомелана в обоих последних образцах подтверждено рентгеновским анализом. Линии двуокиси марганца отсутствовали, очевидно, вследствие ее аморфности.

Термограмма образца псиломелана 8/305 оказалась вполне аналогичной образцу псиломелана 2/198 (фиг. 112) с явно выраженным перманганитовым эффектом, и поэтому термограммы образца 8/305 мы здесь не приводим. Он также состоял из смеси пиролюзита и криптомелана.

Как было приведено выше, рентгеноанализ образца 1/135 показал, что он является аморфным. На рентгенограммах же образцов 2/198, 3/152, 4/146, 5/134, 6/200, 7/197 и 8/305 имелись лишь ясно выраженные линии криптомелана, присутствие которого подтверждается данными термического анализа. Линии, типичные для β - или γ -модификаций MnO_2 , на рентгенограммах отсутствовали.

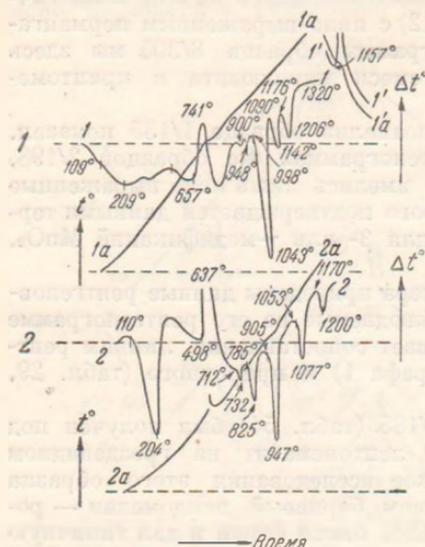
В табл. 29 (графа 5) в качестве примера приведены данные рентгеновского исследования образца 6/200. Наблюдаемые на его рентгенограмме линии полностью отвечают, как показывает сопоставление, линиям рентгенограмм синтетического (табл. 29, графа 1) и природного (табл. 29, графа 4) криптомелана.

Следующий образец псиломелана 9/185 (табл. 54) был получен под названием полианита (так называемый лептонематит на гроздевидном псиломелане). Химическое и термическое исследование этого образца показали, что он представлял в основном бариевый псиломелан — романешит, содержал в своем составе 10,45% окиси бария и дал типичную для бариевого полиперманганита довольно сложную термограмму 1—1 (фиг. 114). На последней за экзотермическим эффектом, отвечающим, по видимому, кристаллизации перманганита, следует пять эндотермических эффектов. Два первых с максимумами при 900 и 948° выражены слабо. Следующий затем при 998—1043° выражен наиболее резко; он отвечает, по видимому, разложению перманганита. Из последних двух эффектов при 1090—1142° и 1176—1206° второй — гаусманитовый, судя по интервалу температур, при которых он наблюдается, а также потому, что он обратим, как видно из наличия экзотермического эффекта при 1157° на кривой охлаждения 1'—1'. Рассмотренная термограмма для природного образца вполне аналогична таковой для синтезированного нами препарата полиперманганита бария (4/22, табл. 33). Для сопоставления термограмма 2—2 этого синтезированного полиперманганита приведена на той же фиг. 114 (выше она уже была приведена на фиг. 76, кривая 1—1).

На кривой синтетического препарата за резко выраженным эндотермическим эффектом удаления воды при 110—204° в начале кривой следуют, как и у природного образца, сначала экзотермический эффект, по видимому, кристаллизации, и затем тоже пять эндотермических эффектов. Отличие заключается в том, что все наблюдаемые здесь эффекты, за исключением последнего гаусманитового, расположены у синтетического образца в интервале более низких температур.

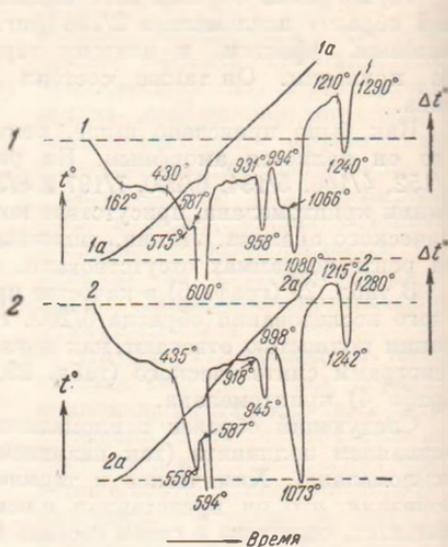
Рентгеновский анализ образца 9/185 показал наличие линий, типичных для бариевого псиломелана (романешита), аналогичных образцу, рентгенографически исследованному Флейшером и Ричмондом [19, стр. 281 и 275], отнесенного ими к орторомбической системе (см. рентгеновские данные в табл. 29, графа 6).

Таким образом, синтезированный нами образец полиперманганита бария 4/22 по своей физико-химической природе был идентичен природному бариевому псиломелану 9/185. Процессы, имеющие место при нагревании этих образцов, а также природа образующихся при этом фаз требуют дополнительного изучения; однако наличие многих эндотермических эффектов указывает, по видимому, на то, что оба образца — и природный псиломелан и синтетический полиперманганит бария — не являются индивидуальными веществами, а представляют собой смеси



Фиг. 114. Термограммы барийсодержащих образцов: псиломелана и синтетического полиперманганита.

1 — псиломелан 9/185, из Шнееберга в Саксонии; 2 — препарат 4/22, синтетический барийсодержащий полиперманганит



Фиг. 115. Термограммы образцов псиломеланов, обработанных концентрированной азотной кислотой.

1 — образец 12/135к; 2 — образец 13/152к

полиперманганита бария с другими соединениями и главным образом с двуокисью марганца, так как эффекты при 998—1043° и 905—947°, соответственно, являются, по видимому, β -курнакитовыми.

Криptomелан, входящий в состав псиломеланов, — весьма устойчивое соединение. Он не разлагается при кипячении образцов как с H_2O , так и с концентрированной азотной кислотой. На фиг. 115 приведены термограммы двух образцов псиломеланов 12/135к, 13/152к, полученных кипячением в течение 10 час. с концентрированной азотной кислотой исходных псиломеланов 1/135 и 3/152. На указанных термограммах имеются пиролюзитовый, β -курнакитовый и β -гаусманитовый эффекты, отвечающие β -модификации двуокси марганца. Кроме того, имеются как и у исходных образцов 1/135 и 3/152, резко выраженные переломы в области, лежащей до максимума пиролюзитового эффекта, вызванные наложением экзотермического эффекта кристаллизации криptomелана на пиролюзитовый эффект, и перманганитовые эффекты, отвечающие разложению криptomелана. Это свидетельствует о том, что указанные образцы псиломеланов и после кипячения с азотной кислотой представляют собой смеси двуокси марганца и криptomелана. Таким образом,

природный криптомелан, по сравнению с синтетическим, более устойчив и труднее разлагается.

Параметры решетки природного криптомелана, имеющегося в исследованных нами образцах, совпадают с таковыми для криптомеланов, полученных синтетически. Они близки также к приводимым Грюнером [224] для природного криптомелана. Последний, по данным автора, при нагревании выше 520° разлагается. При этом линии криптомелана на рентгенограмме замещаются, по мнению автора, линиями β -курнакита, а при более высоком нагревании — линиями гаусманита.

Однако, как нами было показано выше, синтетический криптомелан устойчив при нагревании вплоть до 750° (см. его диаграмму состав — температура, кривая I, фиг. 65). При нагревании выше этой температуры он разлагается с образованием соединения с новой кристаллической решеткой. Образование β -курнакита при этом не имеет места (подробно см. стр. 210).

Наблюдавшиеся Грюнером [131] появление линий β -курнакита при нагревании криптомелана выше 520° и гаусманита при более высоком нагревании объясняется тем, что исследованный автором образец криптомелана оказался не чистым индивидуальным веществом, а так же, как и большинство исследованных нами образцов, — смесью криптомелана с аморфной двуокисью марганца. Примесь последней при нагревании выше 520° в результате разложения дает β -курнакит, обнаруживаемый рентгенограммами. Это подтверждено нами при нагревании образца псиломелана 3/152 при 500° . До нагревания, как мы уже упоминали выше, образец давал лишь линии криптомелана, а после нагревания, наряду с последними, появились линии β -курнакита.

В. ВЫВОДЫ

В результате физико-химического исследования 14 природных образцов, полученных из музеев нашего Союза под названием псиломеланов, установлено, что два из исследованных образцов, как показали термический и рентгеновский анализы, представляли собой β -модификацию двуокиси марганца (пирролюзит), два образца отвечали γ -модификации двуокиси и один — смеси пирролюзита и α -браунита. Остальные девять образцов представляли собой смеси β - или γ -модификации MnO_2 с полиперманганитами. В восьми образцах, как показали химический и рентгеновский анализы, присутствовал калиевый полиперманганит (криптомелан) и в одном образце из Шнееберга в Саксонии — бариевый полиперманганит.

Образцы, представленные β - и γ -модификациями MnO_2 , дали термограммы и рентгенограммы, типичные для этих модификаций. На термограммах образцов, отвечавших смесям указанных модификаций двуокиси марганца с полиперманганитами, наблюдалось наложение термических эффектов полиперманганитов (криптомелана и бариевого соединения) на термические эффекты соответствующей модификации двуокиси марганца. На рентгенограммах образцов, отвечавших смесям, наблюдалось или полное отсутствие линий или только линии криптомелана или бариевого псиломелана.

При нагревании псиломеланов диссоциация их с выделением кислорода начинается выше 520° , т. е. при температуре, отвечающей диссоциации двуокиси марганца — одного из компонентов смеси. Вторая составляющая — криптомелан — начинает разлагаться выше 750° . Природный криптомелан, входящий в состав псиломеланов, более устойчив по отно-

шению к действию кислот и разлагается ими труднее, чем синтетические образцы.

Полученные данные указывают, что исследованные образцы псиломеланов не могут быть рассматриваемы как чистые соли различных марганцовых и марганцоватистых кислот (например, чистые манганиты или перманганиты), как это принимается некоторыми авторами. Не являются они и чисто адсорбционными соединениями окислов различных металлов со смесями простых окислов и гидроокислов марганца. В действительности они представляют собой смеси β - или γ -модификаций MnO_2 с полиперманганитами, содержащими посторонние металлы. Вопрос об образовании твердых растворов между различными модификациями двуокиси марганца и полиперманганитами требует дальнейшего исследования.

XX. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ МАРГАНЦОВЫХ РУД РАЗЛИЧНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

А. ОБЩИЙ ОБЗОР

Выше нами были приведены результаты физико-химического изучения свойств и поведения в различных условиях основных природных и искусственных кислородных соединений марганца. В результате такого изучения была дана характеристика процессов, наблюдаемых у этих соединений в условиях их нагревания, окисления, обработки водой и кислотами и т. д., а также изучена природа образующихся при этом фаз.

Полученные данные имеют существенное значение для выяснения физико-химической природы марганцовых руд различных месторождений. Они могут быть использованы также для суждений о природе процессов, имеющих место при превращениях соединений марганца в природных условиях, и о природе фаз, образующихся в результате таких превращений.

Валентность марганца в различных искусственных и природных оксидах и гидрооксидах марганца и рудах, как следует из приведенных выше данных, равна, в зависимости от природы соединения, четырем (в β - и γ -модификациях MnO_2), трем (в α - и β -курнаките) и двум и четырем (в гаусманите, гидрогаусманите, а также в брауните).

Однако В. И. Кармазину [266] в различных типах руд — пиролюзитовых, манганитовых и «псиломелан-вадистых» — удалось установить наличие лишь понов двух- и четырехвалентного марганца. Трехвалентный марганец не был им обнаружен ни полярографически, ни методом потенциометрического анализа. Это, по мнению автора, согласуется с теоретическими расчетами С. А. Шукарева [243], по которым марганец, имея прочную оболочку из пяти d -электронов, склонен давать преимущественно двух- и четырехвалентные поны, а не трехвалентные, как это бывает у железа.

Кармазин считает, что естественные минералы марганца представлены соединениями типа $nMnO_2 \cdot n'MnO \cdot n''RO \cdot n'''H_2O$. Утверждение автора об отсутствии трехвалентного марганца в природных соединениях противоречит литературным и нашим данным.

В нашей совместно с Т. В. Роде [34] работе в результате физико-химического изучения окисных руд кавказских месторождений были выделены три типа руд, а именно: пиролюзитовые, манганитовые и пористые. В основу выделения первых двух типов были взяты минералы, составляющие главную массу руды: пиролюзит и манганит. К третьему типу, природа которого тогда была еще не ясна, нами были отнесены руды, получающиеся после окисления первичных карбонатных руд. А. Г. Бетехтин, беря за основу классификации главнейшие рудообразующие минералы,

выделяет среди марганцовых руд различных месторождений девять следующих основных типов руд:

- 1) браунито-гаусманитовые,
 - 2) первично-окисные псиломелано-широлюзитовые,
 - 3) кварцево-широлюзитовые,
 - 4) карбонатные (преимущественно опало-родохрозитовые или опало-манганокальцитовые),
 - 5) окисленные карбонатные (опало-псиломелано-вернадитовые),
 - 6) марганцовистые известняки,
 - 7) карбонатно-силикатные (хлорито-родохрозитовые) руды,
 - 8) силикатные и кварцево-силикатные (кварц-родонито-бустамитовые)
- и
- 9) окисленные силикатные (псиломелано-вернадитовые) руды.

Б. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Приводимые ниже результаты показывают, что методы физико-химического анализа с успехом могут быть применены для раскрытия физико-химической природы таких сложных образований, как марганцовые руды.

1. Широлюзитовые руды и руды, содержащие примеси γ - MnO_2 , α -курнакита и полишперманганитов

Наиболее важны в промышленном отношении руды широлюзитового типа; именно они и составляют основную массу руд главнейших месторождений нашего Союза. Помимо руд широлюзитового типа на некоторых участках ряда месторождений встречаются также и руды манганитового типа, т. е. такие, где главной составляющей частью является моногидрат трехокси марганца — манганит [34, 124, 135]. Выше, в главе о гидратированной трехокиси (стр. 86) нами были подробно разобраны результаты, полученные физико-химическим изучением природы, свойств и поведения при нагревании природных образцов манганитов различного строения.

Здесь мы приводим результаты физико-химического изучения руд широлюзитового типа некоторых месторождений нашего Союза, а также широлюзитовых руд зарубежных месторождений, полученных нами из различных музеев.

Прежде чем перейти к описанию термического исследования различных образцов руд, напомним вкратце отличительные черты термограмм, по которым можно судить о наличии той или другой примеси в руде широлюзитового типа. Термограммы чистых широлюзитов характеризуются наличием только трех эндотермических эффектов:

- 1) широлюзитового, отвечающего разложению широлюзита с образованием β -курнакита;
- 2) β -курнакитового, отвечающего разложению β -курнакита с образованием β -гаусманита, и
- 3) обратимого β -гаусманитового, отвечающего обратимому полиморфному превращению β -гаусманита в γ -гаусманит. Наличие на термограмме дополнительных эффектов или переломов указывает на присутствие примесей.

Образцы широлюзитов, имеющих в своем составе примесь α -курнакита, характеризуются наличием дополнительного α -курнакитового эндотермического эффекта, следующего за широлюзитовым эффектом. Если количество примеси незначительно, то вместо ясно выраженного α -курнакитового эффекта на термограммах наблюдается отвечающий ему перелом, расположенный за широлюзитовым эффектом.

Термограммы пиролюзитов, имеющих в своем составе примесь β -курнакита, отличаются от чистого пиролюзита несоответствием соотношения площадей пиролюзитового и β -курнакитового эффектов. У чистых пиролюзитов площади этих эффектов относятся между собой приблизительно, как 3:1.

У пиролюзитов, имеющих в своем составе β -курнакит, площадь β -курнакитового эффекта относительно возрастает и тем больше, чем большее количество примеси β -курнакита имеется в исследуемом образце.

Термограммы пиролюзитов, имеющих в своем составе примесь полиперманганита и являющихся, таким образом, рудами пиролюзито-псиломеланового типа (см. главу XIX о псиломеланах, стр. 329), отличаются от чистых пиролюзитов наличием двух дополнительных эффектов: экзотермического, отвечающего кристаллизации полиперманганита, и налагающегося на пиролюзитовый эффект перманганитового эффекта, отвечающего разложению полиперманганата.

Вследствие того, что экзотермический процесс кристаллизации полиперманганита и эндотермический процесс разложения пиролюзита протекают примерно в одной и той же области температур, на термограммах образцов, имеющих оба этих соединения, наблюдается взаимное перекрытие эффектов, отвечающих этим двум процессам. В зависимости от относительного количества того и другого компонента в смеси наблюдается или перегиб в начале пиролюзитового эффекта, или его раздвоение, или же появление экзотермического эффекта в области пиролюзитового эффекта вследствие наложения максимума экзотермического эффекта кристаллизации перманганита на пиролюзитовый эффект.

Перейдем к рассмотрению термограмм различных образцов руд пиролюзитового типа.

В табл. 55 приводятся данные химического и термического методов исследования для изученных нами образцов руд различных месторождений. Образцы для исследования отбирались под лупой, по возможности чистыми от примесей нерудного вещества. Термограммы, отвечающие этим образцам, приведены на фиг. 116—124.

Выше, на фиг. 41 и 42, нами были приведены примеры термограмм для природных образцов 1/142, 2/190, 3/213, 4/140 и 5/201, отвечающих чистому пиролюзиту (β -модификации MnO_2). Эти образцы характеризуются типичной для пиролюзита термограммой с наличием только трех эндотермических эффектов (пиролюзитового, β -курнакитового и β -гаусманитового).

Далее, на фиг. 45 нами были приведены также примеры термограмм образцов 6/18, 7/754 и 8/123, содержавших в своем составе наряду с пиролюзитом примесь некоторого количества α -курнакита (α - Mn_2O_3), дающих на термограмме за максимумом пиролюзитового эффекта (в зависимости от количества имеющейся примеси α -курнакита) или переломы или ясно выраженный эндотермический эффект, отвечающий его разложению. Наличие примеси α -курнакита, как нами установлено при исследовании окисленных в различных условиях синтетических препаратов двухвалентного марганца, может быть объяснено образованием α -курнакита в качестве промежуточной фазы при окислении.

Приведем еще образцы, содержащие наряду с пиролюзитом примесь α -курнакита. Из исследованных нами образцов этого типа на фиг. 116 приведены термограммы для трех образцов 1/142, 2/260 и 3/102 (табл. 55) различных месторождений нашего Союза. На термограммах 1—1, 2—2 и 3—3 (фиг. 116) всех указанных образцов за максимумом пиролюзитового эффекта следуют ясно выраженные эндотермические эффекты при 695—745°, 725—760° и 700—720°, соответственно, отвечающие диссоциации примеси α -курнакита.

Результаты исследования марганцовых руд различных месторождений

№ п/п	№ образца	Характеристика образца и месторождение	Атомы кислорода на 1 атом марганца	Химический состав, %										Фазовый состав по термическому анализу	
				MnO ₂	MnO	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	P ₂ O ₅	SO ₃	RO		H ₂ O
1	1/142	Пирролюитовая руда, кристаллическая, Укравина; из Геологического музея ЦНИГРИ	1,97	68,34	1,54	10,83	1,52	1,46	1,50	0,92	0,42	0,06	—	—	β-MnO ₂ + γ-Mn ₂ O ₃
2	2/260	Пирролюитовая руда, плотная, конкреционного строения, Урал	1,92	62,65	4,44	18,40	4,14	3,26	1,40	0,98	0,51	0,08	—	2,20	То же
3	3/102	Пирролюитовая руда, плотная, Кавказ	1,95	80,06	3,46	8,36	2,80	0,68	1,24	0,46	—	0,12	—	—	»
4	4/85	Пирролюит кристаллический в виде лучистых агрегатов, Кавказ	1,99	94,58	0,78	—	—	—	—	—	—	—	—	—	γ-MnO ₂
5	5/82	Пирролюит плотный, стально-серого цвета, Кавказ	1,97	90,57	2,29	5,21	—	—	—	—	—	—	—	—	γ-MnO ₂ + α-Mn ₂ O ₃ (мало)
6	6/87	Образец мелкокристаллического пирролюита, Кавказ	1,97	92,35	2,34	—	—	—	—	—	—	—	—	—	β-MnO ₂ + α-Mn ₂ O ₃ (мало) + перманганит (мало)
7	7/83	Образец типа пелломена плотного строения, с пустотами в плотной массе	1,91	75,49	5,77	—	—	—	—	—	—	—	—	—	β-MnO ₂ + перманганит (много)

Таблица 55 (продолжение)

п/п №	№ образца	Характеристика образца и месторождение	Атомы кислорода на 1 атом марганца	Химический состав, %										Фазовый состав по термическому анализу			
				MnO ₂	MnO	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	P ₂ O ₅	SO ₂	RO		H ₂ O		
8	8/97	Пирролизит в виде кристаллических агрегатов, Кавказ	2,04	90,57	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	γ-MnO ₂
9	9/92	Пирролизит плотный, сталью-серого цвета, Кавказ	1,97	76,79	4,94	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	β-MnO ₂ + α-Mn ₂ O ₃ (мало) + перманганит (мало)
10	10/90	Пирролизит, отобранные лучистые агрегаты, Кавказ	1,96	82,69	3,05	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	β-MnO ₂ + α-Mn ₂ O ₃ (много)
11	11/94	Пирролизит, лучистые агрегаты, рыхлые, Кавказ	1,85	75,52	10,75	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	γ-MnO ₂ + α-Mn ₂ O ₃ (мало) + перманганит
12	12/469	Пирролизитовая руда, мелкокристаллическая, Кавказ	1,96	73,29	2,35	12,32	4,62	4,43	0,88	Следы	0,05	0,10	сл.	0,36	—	—	β-MnO ₂ + α-Mn ₂ O ₃
13	13/467	Руда плотная, пелломе-ланового типа, от Флоренского, Кавказ	1,90	60,75	5,54	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	γ-MnO ₂ + перманганит
14	14/464	Руда плотная, пелломе-ланового типа, от Флоренского, Кавказ	1,87	47,87	2,24	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	β-MnO ₂ + α-Mn ₂ O ₃ + перманганит
15	15/463	Плотная руда от Г. П. Барсанова, Кавказ	1,98	70,29	2,35	9,93	2,68	3,72	2,46	Сл.	0,41	0,42	—	—	—	—	γ-MnO ₂ + α-Mn ₂ O ₃ (мало) + перманганит

Таблица 55 (окончание)

№ п/п	№ образца	Характеристика образца и месторождение	Атомы кислорода на 1 атом марганца	Химический состав, %										Фазовый состав по термическому анализу			
				MnO ₂	MnO	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	P ₂ O ₅	SO ₂	RO		H ₂ O		
16	16/170	Окисленная плотная руда с крупными порами от П. Е. Ефремова, Кавказ	1,98	72,57	4,21	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	γ-MnO ₂ + α-Mn ₂ O ₃
17	17/171	Окисленная плотная руда от И. И. Гинзбургга, Урал	1,94	74,63	3,73	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	γ-MnO ₂ + α-Mn ₂ O ₃ + перманганит
18	18/281	Плотная руда, Урал	1,94	83,67	4,66	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	γ-MnO ₂ + α-Mn ₂ O ₃ + перманганит
19	19/172	Руда типа вада, Урал	1,96	66,41	2,25	12,88	6,68	2,02	1,50	1,23	0,24	0,03	—	—	—	—	γ-MnO ₂ + перманганит
20	20/173	Руда, кварцево-пирролитового типа, Урал; из Механобра	1,97	76,27	1,93	10,68	3,48	1,50	0,85	0,32	0,12	—	—	—	—	—	β-MnO ₂ + α-Mn ₂ O ₃ (мало) + перманганит
21	21/175	Руда с о. Ява	1,97	87,53	2,22	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	β-MnO ₂ + α-Mn ₂ O ₃
22	22/176	Руда из Бразилии	1,99	87,65	0,72	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	β-MnO ₂ + α-Mn ₂ O ₃
23	23/177	Руда из Индии	1,98	75,75	1,26	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	β-MnO ₂ + α-Mn ₂ O ₃
24	24/178	Руда из Японии	1,98	87,19	1,45	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	β-MnO ₂ + α-Mn ₂ O ₃
25	25/174	Браунитовая руда, Казахстан, из Механобра	1,82	64,42	10,96	12,10	3,25	5,26	1,48	0,92	0,11	—	—	—	—	—	α-браунит + α-курнацит + γ-MnO ₂
26	26/306	Браунитовая руда, Казахстан	1,84	70,57	11,00	4,96	2,25	3,85	2,50	0,95	0,08	—	—	—	—	—	β-MnO ₂ + α-браунит

Таким образом, все приведенные здесь образцы окисных руд различных месторождений характеризуются наличием в них наряду с пиролюзитом также и марганца более низкой степени окисления в виде α -курнакита (α - Mn_2O_3). Это свидетельствует о том, что в условиях первичного осаждения выделение марганца шло не полностью в виде двуокиси, как это часто принимают, а проходило через стадию образования соединений марганца низкой валентности (α -курнакита).

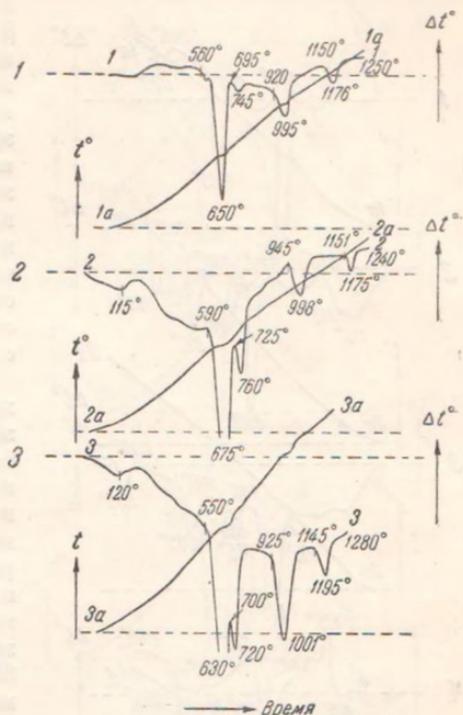
Выше при изучении физико-химической природы псиломеланов нами было установлено, что соединения псиломеланового типа представляют собой смесь одной из модификаций двуокиси (β - или γ - MnO_2) и полиперманганата какого-нибудь одно-, двух- или трехвалентного металла (калия, бария, кальция, двухвалентного марганца и др.). Из полиперманганитов чаще всего встречается криptomелан, имеющий типичную, характерную для него термограмму. Наличие примеси криptomелана или другого полиперманганита легко может быть установлено при термическом исследовании образцов. Оно характеризуется, как мы видели, появлением на термограммах типичного перелома до максимума пиролюзитового эффекта и типичного перманганитового эффекта, отвечающего диссоциации полиперманганита.

На термограммах приведенных образцов (фиг. 116) эффектов, типичных для полиперманганитов, не обнаружено, и, следовательно, они не являются соединениями псиломеланового типа, заключающими в своем составе перманганиты, а представляют собой с точки зрения фазового состава, смеси пиролюзита с небольшим количеством α -курнакита (α - Mn_2O_3) и поэтому могут быть названы пиролюзитокурнакитовыми рудами.

На фиг. 117 и 118 приведены термограммы восьми образцов руд различного строения кавказского месторождения. Это месторождение представлено несколькими пластообразными линзами, дающими выходы руд в различных точках земной поверхности, иногда довольно значительно отстоящих друг от друга.

Сопоставление термограмм образцов, взятых из различных участков месторождения, показывает, насколько разнообразной может быть физико-химическая природа руд даже в пределах одного и того же района.

На фиг. 117 приведены термограммы четырех образцов руд, взятых на одном из участков месторождения. Термограмма 1—1 относится к образцу кристаллического пиролюзита 4/85 (табл. 55). На ней помимо обычных для пиролюзита трех эндотермических эффектов: пиролюзитового (при 575—645°), β -курнакитового (при 950—1025°) и β -гаусма-

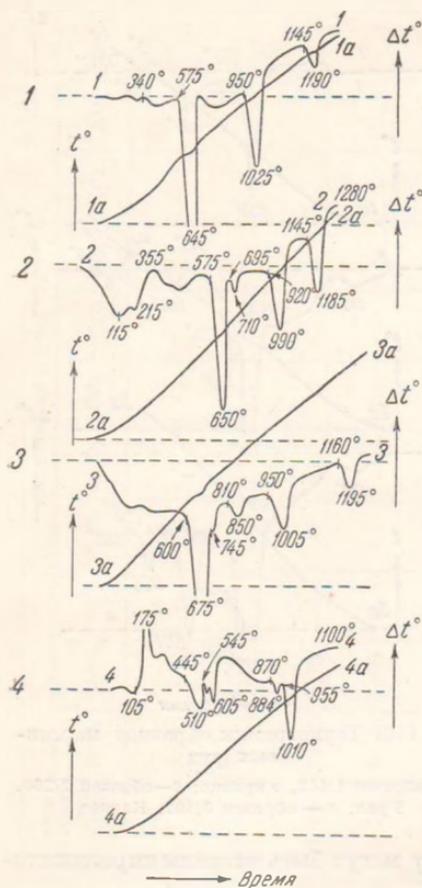


Фиг. 116. Термограммы образцов марганцевых руд

1 — образец 1/142, Украина; 2 — образец 2/260, Урал; 3 — образец 3/102, Кавказ

нитового (при 1145—1190°) имеется ясно выраженный экзотермический эффект при 340°. Этот эффект по своему положению отвечает переходу α -модификации двуокиси в β -модификацию и свидетельствует о наличии в образце наряду с β -MnO₂ примеси γ -MnO₂.

Термограмма 2—2 (фиг. 117) отвечает образцу пиролюзита 5/82 плотного строения. Наряду с обычными для пиролюзита, расположенными при соответствующих температурах тремя эффектами, на кривой имеются еще два дополнительных эффекта: экзотермический при 355°, отвечающий переходу γ -модификации двуокиси в β -модификацию, и эндотермический при 695—710°, отвечающий диссоциации в образце примеси α -курнакита. Последний эффект аналогичен эффектам, наблюдавшимся нами ранее на термограммах образцов пиролюзита 6/18, 7/754 и 8/123 (табл. 18), представленными на фиг. 45. Таким образом, на основании термического анализа образец 5/82 по своей физико-химической природе отвечает γ -модификации двуокиси с примесью α -курнакита.



Фиг. 117. Термограммы образцов марганцовых руд кавказского месторождения.

1 — образец 4/85; 2 — образец 5/82;
3 — образец 6/87; 4 — образец 7/83

соединение типа псиломелана плотного строения из того же месторождения, указывает термограмма 4—4 (фиг. 117). На ней помимо присущих двуокиси пиролюзитового и β -курнакитового эффектов при 445—510—605° и 955—1010°, соответственно, наблюдается еще экзотермический пик при 545°, отвечающий кристаллизации примеси перманганита, и перманганитовый эффект при 870—884°, отвечающий разложению последнего. Два последних эффекта устанавливают наличие в образце примеси криптомелана или другого полиперманганита. Образец был нагрет лишь до 1100°, т. е.

На сложную природу образца 7/83 (табл. 55), представлявшего собой

до температуры, лежащей ниже гаусманитового эффекта. Этим и объясняется отсутствие последнего на термограмме. Природа имеющегося в начале экзотермического эффекта при 175° не выяснена. Эффект этот сохраняется при нагревании в вакууме.

По своему характеру последняя термограмма весьма близка к типичным псиломеланам, исследованным нами ранее, которые представляли собой смеси двуокиси марганца и полиперманганита, как, например, образцы 4/146 и 13/152к (фиг. 112 и 115).

Таким образом, термический анализ показывает, что руды рассматриваемого месторождения представлены обеими модификациями двуокиси марганца (β - MnO_2 и γ - MnO_2), содержащими в качестве примеси небольшие количества α -курнакита или полиперманганита. Некоторые из них типичные псиломеланы, представляющие смеси двуокиси марганца со значительным количеством полиперманганита.

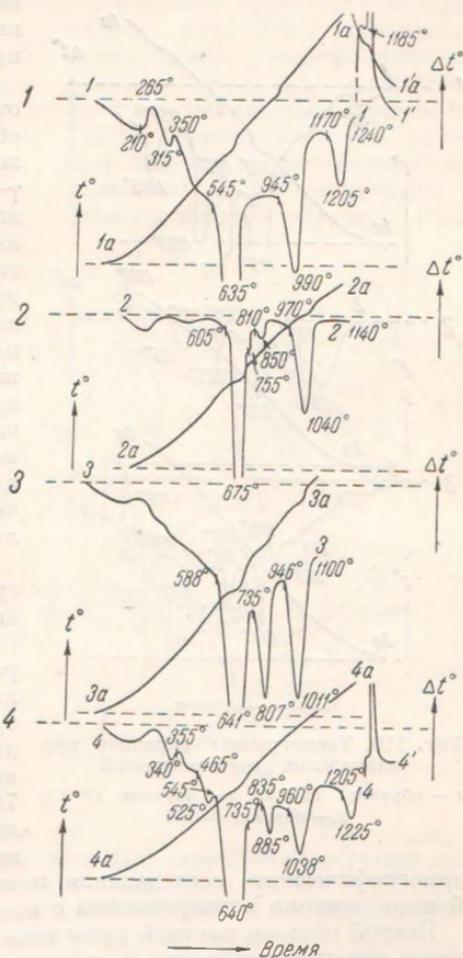
На фиг. 118 приведены термограммы четырех образцов руд, взятых на двух других участках того же месторождения.

Термограмма 1—1 (фиг. 118), отвечающая образцу 8/97 (табл. 55), показывает, что он содержал γ -модификацию двуокиси марганца, так как, помимо трех обычных для β -модификации двуокиси марганца эндотермических эффектов, на термограмме наблюдается дополнительный экзотермический эффект перехода γ -модификации в β -модификацию при 350°. Первый в начале кривой эндотермический эффект с максимумом при 210° отвечает удалению воды.

Термограмма 2—2 на той же фиг. 118 отвечает образцу пиролюзита 9/92. Рассмотрение этой термограммы показывает, что образец состоял из пиролюзита с примесью небольших количеств α -курнакита, на что указывает перелом при 755°, и полиперманганита, которому отвечает небольшой дополнительный эндотермический эффект при 810—850°.

При сопоставлении этой термограммы (кривая 2—2 фиг. 118) с термограммой образца 6/87 (кривая 3—3 фиг. 117) видно, что они аналогичны, и, таким образом, фазовый состав обоих образцов одинаков.

Рассмотрение термограмм 1—1 и 2—2 (фиг. 118) показывает, что физико-химическая природа руд, взятых из одного и того же участка, различна.



Фиг. 118. Термограммы образцов марганцевых руд из различных участков кавказского месторождения.

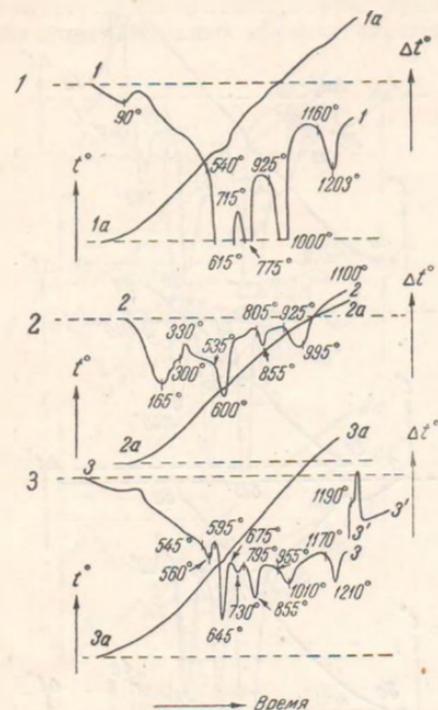
1 — образец 8/97; 2 — образец 9/92;
3 — образец 10/90; 4 — образец 11/81

О различии в физико-химической природе руд второго участка месторождения свидетельствуют термограммы 3—3 и 4—4 (фиг. 104) двух образцов этих руд.

На термограмме 3—3 (фиг. 118) образца рыхлого пиролюзита 10/3 за пиролюзитовым эффектом при 588—641° следует резко выраженный эндотермический эффект при 735—807°, отвечающий диссоциации довольно значительных количеств α -курнакита, имеющегося в образце в качестве примеси к пиролюзиту.

Термограмму 4—4 (фиг. 118), отличающуюся от предыдущей, дал образец 11/91. Термограмма показывает, что образец состоял из γ -модификации двуокиси, примесь незначительного количества α -курнакита и примеси полиперманганита. Экзотермический эффект при 355° отвечает превращению γ -модификации двуокиси в пиролюзит; перелом при 525—545° отвечает наложению экзотермического эффекта кристаллизации полиперманганита на начало пиролюзитового эффекта; перелом при 735° — диссоциация примеси α -курнакита, а эндотермический эффект при 835—885° — разложению полиперманганита.

На фиг. 119 представлены термограммы еще трех образцов марганцовых руд кавказских месторождений (табл. 55). На термограмме 1—1 образца мелкокристаллической пиролюзитовой руды 12/169 помимо трех эффектов, типичных для пиролюзита, наблюдается дополнительный эндотермический эффект при 715—775°, отвечающий диссоциации, имевшейся в образце примеси α -курнакита. Таким образом, на основании



Фиг. 119. Термограммы образцов руд кавказских месторождений

1 — образец 12/169; 2 — образец 13/167;
3 — образец 14/164

термографического исследования можно сделать заключение, что этот образец состоял из пиролюзита с примесью α -курнакита.

Второй образец плотной руды типа псиломелана состоял из γ -модификации двуокиси марганца с примесью полиперманганита. Имеющийся на его термограмме 2—2 (фиг. 119) экзотермический эффект при 330° отвечает превращению γ -MnO₂ в пиролюзит, а эндотермический эффект при 805—855° — разложению полиперманганита.

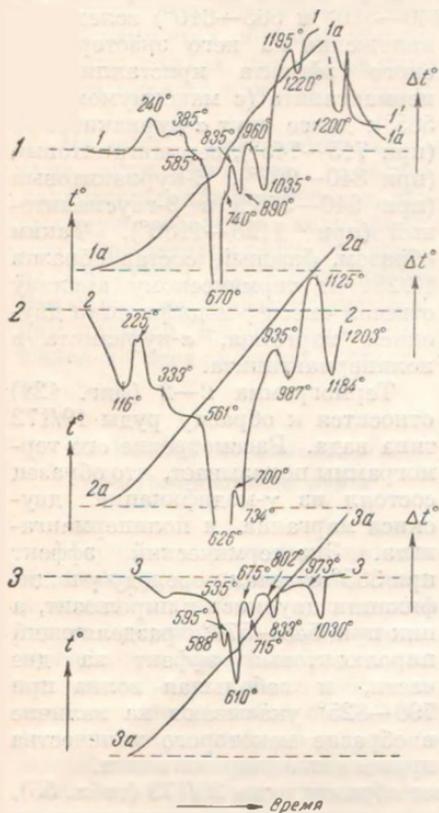
Термограмма 3—3 (фиг. 119) отвечает образцу бедной марганцовой руды 14/164 плотного строения. Образец состоял из смеси пиролюзита, α -курнакита и перманганита.

На термограмме имеются следующие эндотермические эффекты: пиролюзитовый, разделенный на две части (при 545—560° и 595—645°) вследствие наложения на него экзотермического эффекта кристаллизации перманганита с максимумом при 595°, α -курнакитовый при 675—730°, перманганитовый при 795—855°, β -курнакитовый при 955—1010° и, наконец, β -гаусманитовый при 1170—1210°.

На фиг. 120 приведены термограммы образцов руд различных других месторождений (Кавказа и Урала) Советского Союза (см. табл. 55).

Образец плотной руды 15/163 по термическому анализу состоял из γ -модификации двуокиси марганца с примесью незначительного количества α -курнакита и заметного количества перманганита.

На термограмме 1—1 (фиг. 120) этого образца помимо трех эффектов, характерных для пиролюзита, имеются следующие эффекты: экзотермический при 385°, отвечающий превращению γ -модификации двуокиси в пиролюзит, эндотермический α -курнакитовый перелом при 740° и перманганитовый эффект при 835—890°, подтверждающие указанное выше заключение о фазовом составе образца. Кроме



Фиг. 120. Термограммы образцов руд различных месторождений

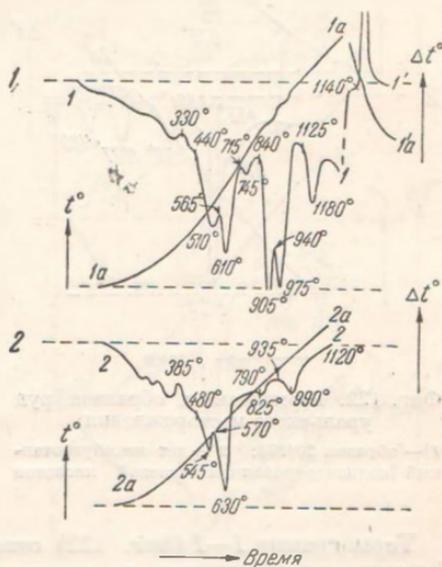
1 — образец 15/163, Кавказ; 2 — образец 16/170, Кавказ; 3 — образец 17/171, Урал

указанных, на термограмме имеется еще экзотермический эффект при 240°

Термограмма 2—2 (фиг. 120) отвечает образцу окисленной плотной руды 16/170 (табл. 55). Помимо эффектов, обычных для пиролюзита, на термограмме имеются экзотермический эффект при 333° и α -курнакитовый эффект при 700—734°, которые показывают, что образец состоял из γ -модификации двуокиси марганца с примесью небольшого количества α -курнакита.

Природа экзотермических эффектов, имеющих в начале двух рассмотренных кривых при 240 и 225°, не изучалась.

Термограмма 3—3 (фиг. 120) отвечает образцу окисленной плотной руды 17/171 из уральского месторождения. Образец состоял из пиролюзита с примесью α -курнакита и полиперманганита, как об этом свидетельствуют α -курнакитовый эффект при 675—715° и перманганитовый

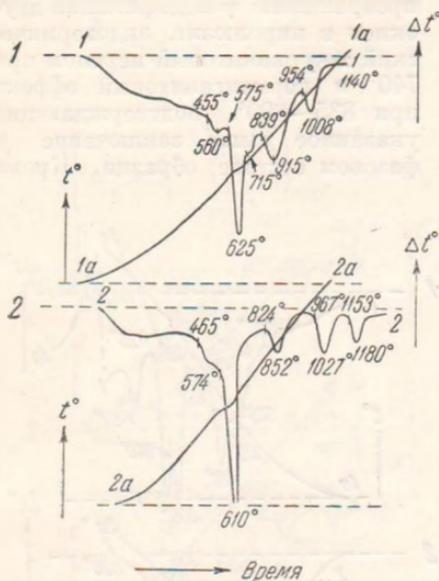


Фиг. 121. Термограммы образцов руд уральских месторождений

1 — образец 18/281; 2 — образец 19/172

эффект при 802—833°. Наличие полиперманганита обнаруживается также экзотермическим пиком при 588—595°, отвечающим его кристаллизации.

На фиг. 121 и 122 приведены термограммы образцов руд различных уральских месторождений. Термограмма 1—1 (фиг. 121) отвечает образцу плотной марганцовой руды 18/281 (табл. 55). На термограмме наблюдаются следующие эффекты: экзотермический при 330°, отвечающий превращению γ -модификации двуокиси марганца в β -модификацию, затем пиролюзитогий, разделенный на две части (при 440—510° и 565—610°) вследствие



Фиг. 122. Термограммы образцов 1 руд уральского месторождения

11—образец 20/173; 2 — тот же, обработанный концентрированной азотной кислотой

наложения на него экзотермического эффекта кристаллизации перманганита (с максимумом при 565°); далее идут α -курнакитовый (при 715—745°), перманганитовый (при 840—905°), β -курнакитовый (при 940—975°) и β -гаусманитовый (при 1125—1180°). Таким образом, фазовый состав образца 18/281 по термическому анализу отвечал смеси γ -модификации двуокиси марганца, α -курнакита и полиперманганита.

Термограмма 2—2 (фиг. 121) относится к образцу руды 19/172 типа вада. Рассмотрение его термограммы показывает, что образец состоял из γ -модификации двуокиси марганца и полиперманганита. Экзотермический эффект при 385° отвечал переходу γ -модификации двуокиси в пиролюзит, а пик при 545—570°, разделяющий пиролюзитовый эффект на две части, и небольшая волна при 790—825° указывают на наличие в образце некоторого количества примеси полиперманганита.

Термограмма 1—1 (фиг. 122) отвечает образцу руды 20/173 (табл. 55). Термограмма указывает на присутствие в руде наряду с пиролюзитом довольно значительных количеств перманганита и небольшого количества α -курнакита. Наличие первого доказывается раздвоенным пиролюзитовым эффектом (при 455—560° и 575—625°) и присутствием перманганитового эффекта (при 839—915°); на наличие α -курнакита указывает α -курнакитовый перелом при 715°.

Согласно данным А. Г. Бетехтина, рудные прослои месторождения, из которого взят образец 20/173, относятся к особому типу кварцево-пиролюзитовых руд осадочных месторождений и состоят в основном из кристаллического пиролюзита. Из других марганцовых минералов микроскопическим исследованием установлено присутствие псиломелана. Последнее согласуется с термическим анализом приведенного выше образца. Кроме того, в нем установлено, как мы видели, наличие примеси α -курнакита. После 10-часовой обработки образца при нагревании концентрированной азотной кислотой он дал термограмму 2—2 (фиг. 122), на которой исчез α -курнакитовый эффект вследствие разложения α -курнакита кислотой. Таким образом, образец представляет собой пиролюзитово-псиломелановую руду, содержащую незначительную примесь α -курнакита.

На фиг. 123 приведены термограммы образцов пиролюзитовых руд зарубежных месторождений, полученных нами из различных музеев (табл. 55).

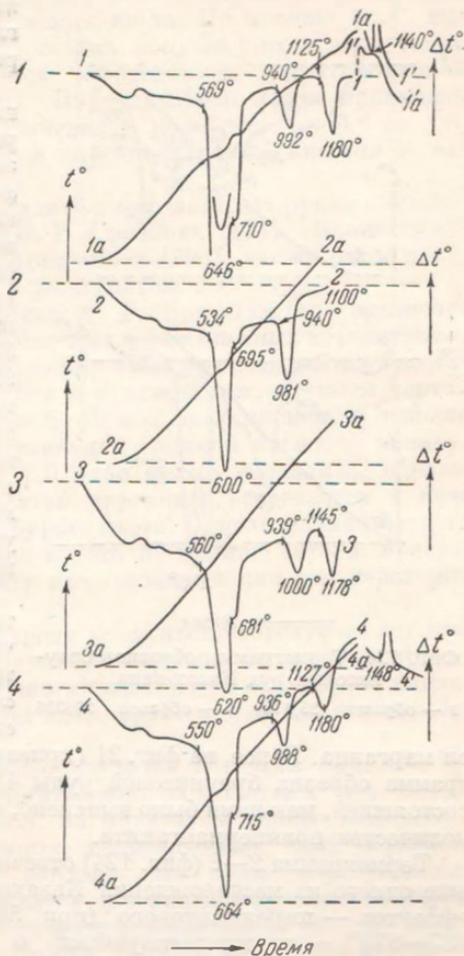
Термограмма 1—1 относится к образцу руды 21/175 с острова Ява; термограмма 2—2 — к образцу 22/176 из Бразилии; термограмма 3—3 — к образцу 23/177 из Индии и термограмма 4—4 — к образцу 24/178 из Японии. Рассмотрение термограмм этих образцов показывает, что во всех них кроме пиролюзита имелась примесь α -курнакита.

На всех термограммах, кроме трех эндотермических эффектов, характерных для пиролюзита, присутствуют переломы в ходе кривых при температурах от 681° (у образца 23/177) до 715° (у образца 24/178). Эти переломы отвечают диссоциации примеси α -курнакита, плавящейся во всех четырех образцах руд.

2. Контактно-измененные β -курнакитовые руды

Наряду с первичными пиролюзитовыми рудами различных месторождений нами были исследованы также образцы β -курнакитовых контактно-измененных руд одного из кавказских месторождений, представляющие собой особый тип руд, образовавшийся в результате воздействия на первичные руды базальтовой магмы. В качестве примера нами уже были приведены термограммы образцов таких руд (фиг. 52, образцы 1/206, 2/207, 3/208 и 4/209 и фиг. 17, образец 4/210).

В непосредственном контакте с базальтами пиролюзит, заключавшийся в этих рудах, разложился, как мы видели выше (стр. 174), с образованием β -курнакита. Имевшаяся в качестве примеси в исходных образцах α - Mn_2O_3 дала при этом β -гаусманит. Количество β -курнакита по мере приближения к базальтам постепенно возрастало. Пиролюзит сохранился, как мы видели, только в образцах, достаточно далеко удаленных от базальтов, где он полностью не успел разложиться. В образце 4/210, взятом из пласта, расположенного наиболее близко к базальтам, термическим анализом (фиг. 17) не обнаружено пиролюзита, образец состоял из смеси β -курнакита и β -гаусманита.



Фиг. 123. Термограммы образцов руд зарубежных месторождений

1 — образец 21/175, о-в Ява; 2 — образец 22/176, Бразилия; 3 — образец 23/177, Индия; 4 — образец 24/178, Япония

3. Браунитовые руды

На фиг. 124 приведены термограммы двух образцов руд браунитового типа. Термограмма 1—1 отвечает образцу браунитовой руды 25/174 (табл. 55) из Казахстана. Согласно данным А. Г. Бетехтина, одним из основных типов руд месторождения, из которого взят исследуемый образец, являются богатые браунитовые руды, главной составляющей частью которых является браунит.

На термограмме 1—1 исследованного нами образца 25/174 имеется резко выраженный α -браунитовый эндотермический эффект перехода α -модификации браунита в β -модификацию при 1017—1065°, показывающий, что основной массой образца был браунит. Кроме того, на термограмме имеются еще слабо выраженный пиролюзитовый эффект при 575—645° и β -курнаkitовый при 925—960°, показывающие наличие примеси двуокиси марганца. Из экзотермического эффекта при 335° видно, что примесь двуокиси была в форме γ -модификации. Эндотермический эффект при 685—730° указывает на наличие в образце примеси α -курнаkitа.

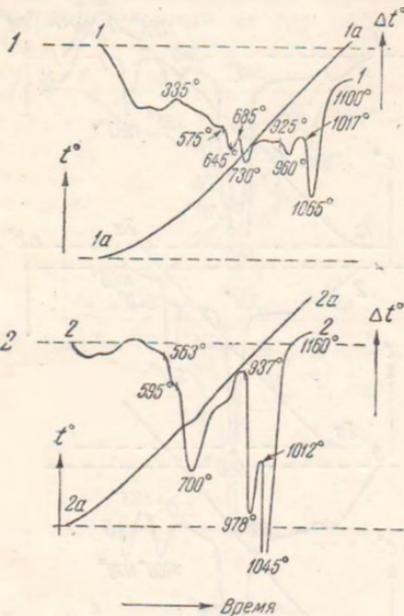
Таким образом, на основании термического анализа образца видно, что он состоял в основном из α -браунита с примесью небольшого количества α -курнаkitа и еще меньшим количеством примеси γ -модификации двуокиси

марганца. Ранее, на фиг. 21 (кривая 4—4), нами была приведена термограмма образца браунитовой руды 4/217 из уральского месторождения, состоявшей, как нами было выяснено, из α -браунита и примеси небольшого количества полиперманганита.

Термограмма 2—2 (фиг. 124) отвечает образцу браунитовой руды 26/306 еще одного из месторождений Казахстана. На термограмме помимо двух эффектов — пиролюзитового (при 563—700°) и β -курнаkitового (при 937—978°), — свидетельствующих о наличии в образце пиролюзита, имеется еще резко выраженный α -браунитовый эффект при 1012—1045°, указывающий на наличие в образце значительных количеств α -браунита. Таким образом, образец представляет собой смесь α -браунита и пиролюзита, образовавшегося после окисления первичного α -браунита.

4. Руды, образовавшиеся в результате окисления карбонатных руд марганца

При физико-химическом изучении марганцевых руд в нашей совместной с Т. В. Роде работе [34] были выделены в особую группу пористые руды, получающиеся в результате процесса окисления первичных карбонатных марганцевых руд. Руды этого типа, встречающиеся в верхней зоне окисления карбонатных руд осадочных месторождений, выделены также и А. Г. Бе-



Фиг. 124. Термограммы образцов браунитовых руд Казахстана

1 — образец 25/174; 2 — образец 26/306

тектиным в особый тип, названный им опало-псиломелано-вернадитовыми.

Эти руды, получающиеся после окисления кислородом воздуха первичных карбонатных руд у выходов их на поверхность, встречаются в некоторых союзных месторождениях. В процессе окисления (выветривания) происходит удаление углекислоты и окисление двухвалентного марганца с образованием рыхлых, пористых, гидратированных масс от темнубурого до красновато-коричневого цвета. По мнению А. Г. Бетехтина [17, 18], минералогический состав получающихся при таком окислении продуктов характеризуется образованием гидратированной двуокиси марганца и псиломелана. Получающаяся гидратированная двуокись состава $MnO_2 \cdot nH_2O$, где значение n колеблется от 0,4 до 1,0, отвечает, по мнению автора, природной марганцоватистой кислоте и названа им вернадитом.

На широкое распространение вернадита в марганцевых рудах союзных месторождений указывается в работе В. И. Грязнова [124]. «Псиломеланвадитские» руды, изученные В. И. Кармазиным [266], также были представлены, по видимому, вернадитом и манганитом.

В зависимости от условий генезиса А. Г. Бетехтин [18] различает две формы вернадита. Одна, в виде более или менее плотных образований, получающихся при окислении силикатов марганца, черного цвета с блестящим изломом, с коричневой или бурой с красноватым оттенком чертой (отличие от псиломелана) и твердостью 2—3; под микроскопом, в отличие от манганита, она изотропна; при травлении соляной кислотой обнаруживается ее колломорфное строение. Другая форма вернадита, образовавшаяся после окисления карбонатов марганца, встречается в виде рыхлых или мягких масс шоколадно-бурого цвета. Первая форма плотного черного вернадита с течением времени может, по мнению автора, превращаться в псиломелан или пиролюзит; при выветривании она переходит во вторую рыхлую разновидность.

Вопрос о физико-химической природе продуктов, образующихся при окислении карбонатов и силикатов марганца, не может быть решен применением только обычных методов химико-минералогического исследования. Даже рентгеновский анализ не решает здесь вопроса, так как эти образования аморфны.

Нами проведено физико-химическое изучение образцов руд, генетически связанных с окислением марганцевых карбонатных руд месторождений Кавказа и Урала. В табл. 56 приведены данные химического и термического анализа некоторых исследованных нами образцов.

На основании изучения нами найдено, что руды, образующиеся при окислении (выветривании) карбонатов марганца, могут быть отнесены к двум основным типам. Одни по своей физико-химической природе могут быть рассматриваемы как α -курнакитовые твердые растворы, другие — как α -гаусманитовые твердые растворы.

а) *Руды, представляющие собой α -курнакитовые твердые растворы.* В эту группу могут быть отнесены образцы так называемых пористых руд, получившихся при окислении карбонатных руд некоторых месторождений Кавказа, Урала и др.

В табл. 56 сведены данные по физико-химическому исследованию образцов руд указанного типа различных месторождений нашего Союза. Термограммы исследованных образцов приведены на фиг. 125, 126 и 127.

Образцы 1/70, 2/76 и 3/68 (табл. 56) взяты с различных участков одного и того же кавказского месторождения. Образец окисленной пористой руды 1/70 дал термограмму I—I (фиг. 125). На ней за эндотермическим эффектом от 55 до 165°, отвечающим непрерывному удалению непрочного

Результаты исследования марганцевых руд, образовавшихся и результаты

№ п/п	№ образца	Характеристика образца и месторождение	Атомы кислорода на 1 атом марганца	Химический							
				MnO ₂	MnO	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	CO ₂
1	1/70	Легкая пористая руда, темнокоричневого цвета с темнубурой чертой, Кавказ	1,85	60,63	8,64	12,11	1,88	2,57	2,55	—	1,30
2	2/76	То же	1,82	57,64	10,41	—	—	—	—	—	0,50
3	3/68	»	1,94	56,87	3,19	13,82	2,15	3,37	3,77	0,10	0,70
4	4/234	Пористая руда, Кавказ	1,72	54,22	17,45	10,48	1,98	1,85	2,30	0,36	—
5	5/165	Кусково-пористая руда, Урал	1,91	57,29	4,62	14,34	4,74	1,36	1,75	1,78	—
6	6/271	Ноздреватая руда, Кавказ	1,93	47,49	3,01	—	—	—	—	—	—
7	7/163	Натечная руда, Урал .	1,92	68,37	5,01	19,64	—	—	—	—	—
8	8/270	Пористая руда, Кавказ	1,93	63,49	3,97	11,82	4,10	—	2,10	0,58	—
9	9/272*	Марганцовистый известняк кофейно-бурого цвета, крепкая руда; от Д. С. Белянкина, Урал	1,72	13,78	4,39	3,00	1,43	2,00	39,05	0,58	29,11
10	10/273	Препарат, полученный после обработки разбавленной соляной кислотой (1 : 10) образца крепкой руды 9/272	1,95	52,09	2,26	—	—	—	—	—	—
11	11/195	Тонкопористая руда, Урал	1,85	13,09	1,43	—	—	—	—	—	—
12	12/274*	Порошковатая рыхлая руда, от Д. С. Белянкина, Урал	2,00	31,50	—	32,40	3,99	9,00	5,28	1,45	0,65

* Анализ по данным Д. С. Белянкина и В. Б. Лапина [267].

** По данным М. М. Уманского в статье Д. С. Белянкина и В. В. Лапина [267].

окисления природных карбонатов и силикатов марганца, и водов

остав, %						Эмпирическая формула	Фазовый состав		Примечание
SO ₃	P ₂ O ₅	TiO ₂	K ₂ O	Na ₂ O	H ₂ O		по термическому анализу	по рентгено- анализу	
—	0,53	—	—	—	9,79	MnO _{1,85} ·0,66H ₂ O	α-курнакитовый гидратированный твердый раствор	α-Mn ₂ O ₃	Ливня размыты
—	—	—	—	—	—	—	То же	То же	То же
—	0,55	—	—	—	15,48	MnO _{1,94} ·1,23H ₂ O	»	»	»
0,18	0,42	—	—	—	10,76	MnO _{1,72} ·0,69H ₂ O	»		
0,14	0,57	0,25 (BaO)	—	—	13,16	MnO _{1,91} ·1,61H ₂ O	»		
—	—	—	—	—	—	—	»		
—	—	—	—	—	—	—	»		
0,36	0,10	—	—	—	13,48	MnO _{1,93} ·0,95H ₂ O	α-курнакитовый гидратированный твердый раствор + β-MnO ₂		
0,26	—	0,07	—	—	6,33	MnO _{1,72} ·1,60H ₂ O	Известняк + окислы марганца		
—	—	—	—	—	—	—	α-гаусманитовый гидратированный твердый раствор	Mn ₂ O ₄ **	Ливня размыты
—	—	—	—	—	—	—	То же		
0,23	—	0,90	(1,31)	(0,08)	13,21	MnO ₂ ·2,03H ₂ O	»		

№ п/п	№ образца	Характеристика образца и месторождение	Атомы кислорода на 1 атом марганца	Химический							
				MnO ₂	MnO	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	CO ₂
13	13/181	Вад в гроздевидных агрегатах на кварците из Шемница в Венгрии; из музея Ленинградского горного института (№ 306—4) . .	1,84	48,27	7,54	—	—	—	—	—	—
14	14/182	Вад в гроздевидных агрегатах на плотном ваде из Шнееберга в Саксонии; из музея Ленинградского горного института (№ 306—5)	1,91	71,21	5,73	—	—	—	—	—	—

связанной воды, следуют два эндотермических эффекта при 370—450° и 535—600°. Как показывает изучение состава препаратов, получающихся в этой области температур, первый из этих эффектов (при 370—450°) отвечает в основном удалению воды, прочно связанной с веществом, а второй (при 535—600°) — удалению кислорода, заключающегося в веществе сверх состава α -курнакита. Следующий затем эндотермический эффект при 675—730° по своему положению отвечает диссоциации α -курнакита с образованием β -гаусманита, как это показывает сопоставление с термограммами синтетических препаратов α -курнакита (см., например, термограммы 3—3 фиг. 1 и 4—4 фиг. 7). Последний эффект при 1110—1185°—1265° — гаусманитовый; он обратим, как показывает кривая охлаждения I' — I' . Таким образом, данный образец состава $MnO_{1,85} \cdot 0,66H_2O$ по своей физико-химической природе может быть рассматриваем как гидратированный α -курнакитовый твердый раствор, содержащий избыток кислорода по сравнению с составом трехоксида. Отличие его от аналогичного по своей природе синтезированного нами безводного препарата α -курнакитового твердого раствора 14/89 (см. табл. 1, термограмму 1—1 фиг. 8) заключается в наличии дополнительных эффектов, отвечающих удалению абсорбированной (при 55—165°) и более прочно связанной (при 370—450°) воды.

Совершенно аналогичную и поэтому не приведенную здесь термограмму дал образец пористой руды 2/76 состава $MnO_{1,82} \cdot nH_2O$. Он по своей физико-химической природе, согласно термограмме, тоже состоял из гидратированного α -курнакитового твердого раствора.

Термограмму 2—2 (фиг. 125) дал образец 3/68 состава $MnO_{1,91} \cdot 1,23H_2O$ из другого участка того же месторождения. Термограмма эта вполне аналогична предыдущей. Хотя состав препарата и приближался здесь к двуокиси, однако отсутствие β -курнакитового эффекта показывает, что пиролюзита в образце не было и что он тоже представлял собой гидратированный α -курнакитовый твердый раствор.

Таблица 56 (продолжение)

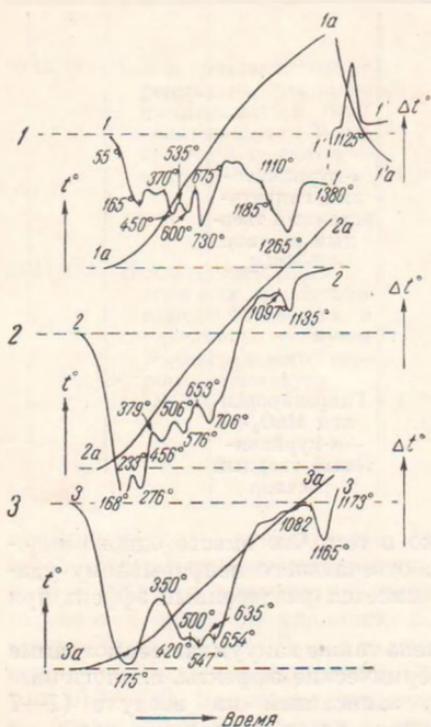
состав, %						Эмпирическая Формула	Фазовый состав		Примечание
SO ₂	P ₂ O ₅	TiO ₂	K ₂ O	Na ₂ O	H ₂ O		по термическому анализу	по рентгеноанализу	
—	—	—	—	—	—	—	α-курнакитовый гидратированный твердый раствор + β-MnO ₂		
—	—	—	—	—	—	—	Гидратированная MnO ₂ + α-курнакитовый твердый раствор		

Отличие от термограммы 1—1 только в том, что вместо одного эндотермического эффекта в начале кривой, отвечающего непрерывному удалению непрочной связанной воды, здесь имеется раздвоенный эффект при 60—168° и 233—276°.

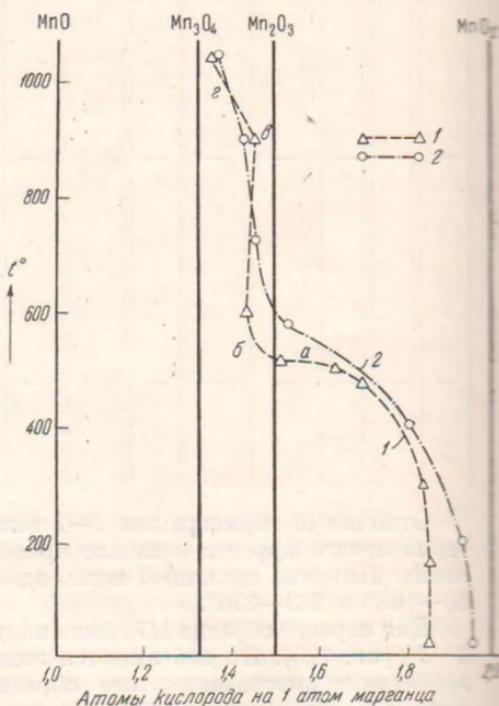
Для первого образца 1/70 была получена также вакуумная термограмма 3—3 (фиг. 125). На ней имеются эндотермические эффекты, аналогичные эффектам термограммы этого образца, записанной на воздухе (1—1 фиг. 125), а именно: эффекты удаления адсорбированной воды от компактной температуры до 175° и более прочно связанной воды при 350—420°; затем удаления избыточного кислорода из α-курнакитового твердого раствора при 500—547° и разложения α-курнакита с образованием β-гаусманита при 635—654°. Последний эффект β-гаусманитовый. Отличие вакуумной термограммы от термограммы, записанной на воздухе, заключается, как и следовало ожидать, в том, что на вакуумной термограмме температуры эффектов снижены по сравнению с температурами эффектов на термограмме, записанной на воздухе.

Положение β-гаусманитового эффекта на термограммах образцов 1/70 и 3/68 (фиг. 125) шже, чем обычно; по своему положению он приближается к браунитовому эффекту на термограммах природного браунита (см. термограммы фиг. 21). Однако, как мы видели выше (стр. 78), браунитовый эффект лишь в незначительной степени обратим, а на кривой охлаждения 1'—1' образца 1/70 имеется резко выраженный экзотермический эффект при 1125°, показывающий, что данный эффект обратим полностью. Кроме этого, для доказательства, что рассматриваемый эффект действительно гаусманитовый, указанные образцы были прогреты нами до постоянства веса при 1100°. Состав образцов после прокаливания отвечал формулам MnO_{1,31} и MnO_{1,33}, соответственно. Это указывает на образование здесь гаусманита, что было подтверждено также исследованием рентгенограммы первого из прокаленных образцов, давшего решетку, близ-

кую к гаусманиту. Если бы рассматриваемый эффект был браунитовым, то после него состав отвечал бы формуле $MnO_{1,50}$, а решетка — брауниту, что, как мы видели, не имеет места. Таким образом, последний наблюдаемый на термограммах на фиг. 125 эндотермический эффект действительно гаусманитовый.



Фиг. 125. Термограммы пористых руд кавказского месторождения
1 — образец 1/70; 2 — образец 3/68; 3 — образец 1/70, нагрев в вакууме



Фиг. 126. Диаграммы состав — температура руд
1 — образец 1/70, пористая руда, Кавказ;
2 — образец 10/273, получен из крепкой руды 9/27, Урал

Наряду с термическим анализом образца 1/70 нами была получена для него также и диаграмма состав — температура, представленная на фиг. 126 (кривая 1). Числовые данные, отвечающие содержанию кислорода в препаратах, полученных при нагревании образца до различных температур, приведены в табл. 57.

Как показывает рассмотрение приведенных здесь данных, продолжительное нагревание образца при 167° не привело к изменению соотношения между марганцем и кислородом по сравнению с начальным составом. После нагревания при 167° мы имеем, таким образом, удаление лишь непрочной связанной воды.

Аналогичное выдерживание образца при 300° привело к удалению почти всей воды, оставшейся в образце после нагревания его при 167° . Процессу удаления воды при температуре 300° отвечает эндотермический эффект на термограмме при $370-450^\circ$ (кривая 1—1 фиг. 125).

Однако, как видно из табл. 57 и хода диаграммы состав—температура на фиг. 126, при 300° наряду с водой имеет место также удаление и небольшого количества кислорода (0,01 атома на 1 атом марганца), заключающегося в препарате в виде α -курнакитового твердого раствора. Повышение температуры до 475°, а затем до 500° ведет к дальнейшему разложению последнего, и состав препарата в результате продолжительного выдерживания при этих температурах получился равным $MnO_{1,70}$ и $MnO_{1,63}$, соответственно.

Таблица 57

Состав препаратов, полученных при термической обработке при различных температурах образцов окисленных карбонатных руд

№ препарата	Температура, °С	Атомы кислорода на 1 атом марганца	
		Руда 1/70 (см. табл. 56)	Препарат 10/273 (см. табл. 56)
1	Комнатная	1,85	1,95
2	167	1,85	—
3	250	—	1,93
4	300	1,84	—
5	400	—	1,81
6	475	1,70	—
7	500	1,63	—
8	525	1,51	—
9	575	—	1,53
10	600	1,44	—
11	725	—	1,46
12	900	1,46	1,43
13	1050	1,36	1,37
14	600 в вакууме	1,38	—

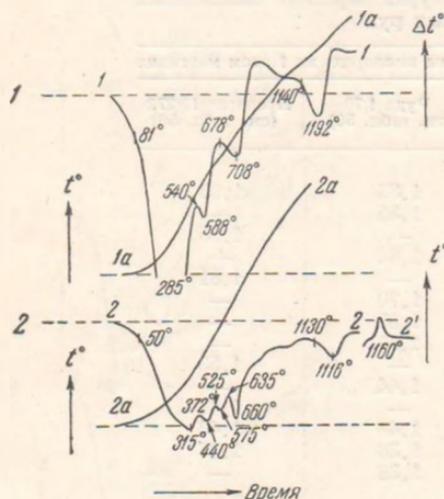
Таким образом, начиная от 475°, идет энергичное разложение α -курнакитового твердого раствора. На термограмме этому отвечает эндотермический эффект при 535—600°. Полное разложение α -курнакитового твердого раствора, в условиях выдерживания его до равновесного состояния при все возрастающих температурах, происходит около 525°. При этой температуре состав препарата отвечал $MnO_{1,51}$ (табл. 57). Далее в интервале 525—600° протекает разложение самого α -курнакита. В соответствии с этим на диаграмме состав—температура в этой области в ходе кривой имеется разрыв *a—b*, отвечающий разложению этого соединения (см. фиг. 126, кривая 1) с образованием β -гаусманитового твердого раствора. Этому разрыву на термограмме отвечает эндотермический эффект при 675—730°.

Аналогичный процесс разложения α -курнакитового твердого раствора мы наблюдали выше при нагревании в азоте синтетического α -курнакитового твердого раствора, полученного из природного манганита 8/66 (препарат 8/275, табл. 7; см. стр. 73, фиг. 20, кривая 2). В этих условиях состав, отвечающий $MnO_{1,48}$, был получен при 500°, а разложение самого α -курнакита происходило в интервале 500—575°.

Так как процесс разложения образца 1/70 мы проводили не в вакууме, а на воздухе, то вследствие влияния кислорода последнего образуется β -гаусманитовый твердый раствор довольно значительной концентрации; состав препарата, выдержанного при 600°, отвечал формуле $MnO_{1,44}$. Нагревание полученного препарата на воздухе при 900° привело к незначительному окислению β -гаусманитового твердого раствора, и состав препарата, выдержанного до равновесия при 900°, отвечал формуле $MnO_{1,46}$.

Разложение последнего началось выше 900° , и второй разрыв ϵ — δ в ходе диаграммы состав — температура наблюдался в интервале 900 — 1050° , после чего состав образца отвечал формуле $MnO_{1,36}$ (табл. 57).

Если нагревание при 600° проводить в вакууме с постоянной откачкой газовой фазы, то образуется также β -гаусманитовый твердый раствор, но более бедный по содержанию кислорода. Состав такого, полученного в вакууме при 600° , препарата отвечал формуле $MnO_{1,38}$ (табл. 57, препарат 14). На рентгенограмме исходного начального образца 1/70 имелись лишь три очень размытые линии, по положению близкие к линиям для α -курнакита. Образец, прогретый при 1100° , дал линии β -гаусманита.



Фиг. 127. Термограммы пористых руд
1 — образец 4/234, Кавказ; 2 — образец 5/165, Урал

марганцевых карбонатных руд других месторождений Кавказа и Урала.

На термограмме 1—1 образца 4/234 состава $MnO_{1,72} \cdot 0,69H_2O$ за большим эндотермическим эффектом удаления воды при 81 — 285° следуют эффекты разложения α -курнакитового твердого раствора (при 540 — 588°), α -курнакита (при 678 — 708°) и полиморфного превращения β -гаусманита (при 1140 — 1192°). На термограмме 2—2 образца 5/165 состава $MnO_{1,91} \cdot 1,01H_2O$, кроме эффекта удаления воды в начале кривой (при 50 — 315°), имеются эндотермические эффекты: выделения воды из гидратированного α -курнакитового твердого раствора (при 372 — 440°), разложения α -курнакитового твердого раствора (при 525 — 575°), разложения α -курнакита (при 635 — 660°) и последний эффект гаусманитовый (при 1130 — 1160°). Как первый, так и второй образцы представляют собой гидратированные α -курнакитовые твердые растворы. Отсутствие на обеих термограммах β -курнакитовых эффектов разложения β -курнакита, который должен был образоваться при нагревании в том случае, если бы образцы содержали в своем составе двуокись марганца, свидетельствует о том, что двуокись марганца в образцах не имелась. При выветривании образовавшаяся из карбонатов закись марганца дала гидратированный α -курнакитовый твердый раствор. Образование безводных α -курнакитовых твердых растворов мы наблюдали при окислении кислородом воздуха синтетических препаратов закиси марганца (см. выше, стр. 30).

Обработка образца 1/70 раствором сернокислого аммония показала отсутствие закиси марганца, извлекаемой этим раствором. Нагревание исходного образца в течение двух часов со смесью растворов метафосфорной и серной кислот перевело в раствор $43,69\%$ Mn_2O_3 , что также подтверждает наше заключение о том, что марганец здесь находится в трехвалентной форме.

Таким образом, изучение химического состава и диаграммы состав — температура подтверждают данные термического анализа, устанавливающего, что изученный нами образец пористой руды 1/70 представлял собой гидратированный α -курнакитовый твердый раствор.

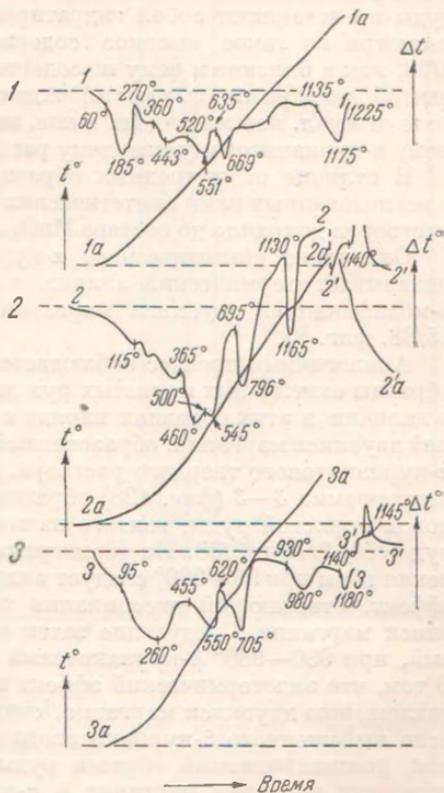
На фиг. 127 приведены термограммы еще двух образцов (4/234 и 5/165) пористых руд, образовавшихся в результате окисления

Аналогична вышеописанной физико-химическая природа образца окисленной ноздреватой руды 6/271 (табл. 56), состава $MnO_{1,93} \cdot nH_2O$. На термограмме этого образца 1—1 (фиг. 128) имеются эндотермические эффекты при 60—185°, 360—443°, 520—551°, 635—669° и 1135—1175°, вполне аналогичные эффектам на предыдущих термограммах пористых руд и отвечающие соответственно: удалению адсорбированной и прочно связанной воды, затем — разложению α -курнакитового твердого раствора и α -курнакита, и последний эффект — β -гаусманитовый.

Кроме указанных эффектов, на термограмме имеется еще экзотермический эффект при 270°, отвечающий какому-то, ближе не изученному экзотермическому процессу. Таким образом, из данных термического анализа следует, что образец по своей природе вполне аналогичен рассмотренным выше образцам окисленных пористых марганцевых руд и также представляет собой гидратированный α -курнакитовый твердый раствор. Этим подтверждается мнение, что руды месторождения, из которого взят образец 6/271, могли образоваться в результате окисления карбонатных руд. Однако марганец в этих рудах может присутствовать не только в виде двуокси марганца, но и в виде гидратированного α -курнакитового твердого раствора, о чем свидетельствует термическое исследование последнего образца.

Наряду с пористыми рудами, образовавшимися после окисления карбонатных руд и отвечающими по своей физико-химической природе гидратированным α -курнакитовым твердым растворам, к тому же типу руд могут быть отнесены другие вторичные руды, как, например, образовавшиеся после окисления силикатов марганца. В качестве примера приведем образец окисленной натечной руды 7/163 (табл. 56) состава $MnO_{1,92} \cdot nH_2O$. Согласно исследова-

ниям, первичные руды месторождения, из которого взят рассматриваемый образец, сложены силикатами марганца, а вторичные — представляют собой окисленные псиломелано-пиролюзитовые и псиломелано-вернадитовые руды. Как показывает рассмотрение термограммы 2—2 (фиг. 128), полученной для образца 7/163, этот образец аналогичен рассмотренным выше и представляет собой гидратированный α -курнакитовый твердый раствор. Эндотермические эффекты на его термограмме последовательно отвечают: при 365—460° удалению прочно связанной воды, при 500—545° разложению α -курнакитового твердого раствора, при 695—796° разложению α -курнакита и при 1130—1165° полиморфному превращению гаусманита.



Фиг. 128. Термограммы образцов руд
1 — образец 6/271, Кавказ; 2 — образец 7/163, Урал; 3 — образец 8/270, Кавказ

Таким образом, термическое исследование приводит нас к заключению, что образцы пористых руд, образовавшихся в результате окисления марганцовых карбонатных руд, а также некоторые образцы вторичных руд, получившихся после окисления силикатов марганца, по своей физико-химической природе отвечают гидратированным α -курнакитовым твердым растворам.

Содержание кислорода в таких окисленных образцах руд может доходить, по нашим данным, до состава $MnO_{1,94}$ (образец 3/68, табл. 56), т. е. до состава, близкого к двуокиси марганца. Таким высоким содержанием кислорода и может быть объяснено мнение некоторых авторов, что эти руды представляют собой гидратированную двуокись марганца. Однако, несмотря на такое высокое содержание активного кислорода, образец 3/68, как и близкие к нему по содержанию активного кислорода аналогичные образцы различных месторождений, по своей физико-химической природе отвечал, как мы видели выше, не двуокиси марганца, а гидратированному α -курнакитовому твердому раствору.

В отличие от природных образцов содержание активного кислорода в исследованных нами синтетических препаратах α -курнакитовых твердых растворов доходило до состава $MnO_{1,01}$ (см. препарат 14/89, табл. 1 и фиг. 4).

Окисление синтетического α -курнакитового твердого раствора, как показывает термический анализ, в конце концов ведет к переходу его в β -модификацию двуокиси марганца (см. термограмму 2—2 препарата 15/88, фиг. 8).

Аналогичный процесс наблюдается и в природных условиях. Некоторые образцы окисленных пористых руд дают термограммы, свидетельствующие о наличии в этих образцах наряду с α -курнакитом также и тонкодисперсной двуокиси марганца, образовавшейся после окисления имевшегося ранее α -курнакитового твердого раствора. В качестве примера нами приводится термограмма 3—3 (фиг. 128) образца 8/270 (табл. 56) окисленной марганцовой пористой руды, взятого из того же месторождения, что и образцы руд 1/70, 2/76 и 3/68. На термограмме за эндотермическим эффектом удаления воды при $95—260^\circ$ следует эндотермический эффект при $455—550^\circ$ —эффект, отвечающий диссоциации тонкодисперсной β -модификации двуокиси марганца. Следующие затем эффекты: при $620—705^\circ$ α -курнакитовый, при $930—980^\circ$ β -курнакитовый и при $1140—1180^\circ$ β -гаусманитовый. О том, что эндотермический эффект при $455—550^\circ$ действительно отвечает разложению двуокиси марганца, свидетельствует наличие на термограмме ясно выраженного β -курнакитового эффекта при $930—980^\circ$. Таким образом, рассматриваемый образец руды представляет собой смесь гидратированных двуокиси марганца и α -курнакитового твердого раствора.

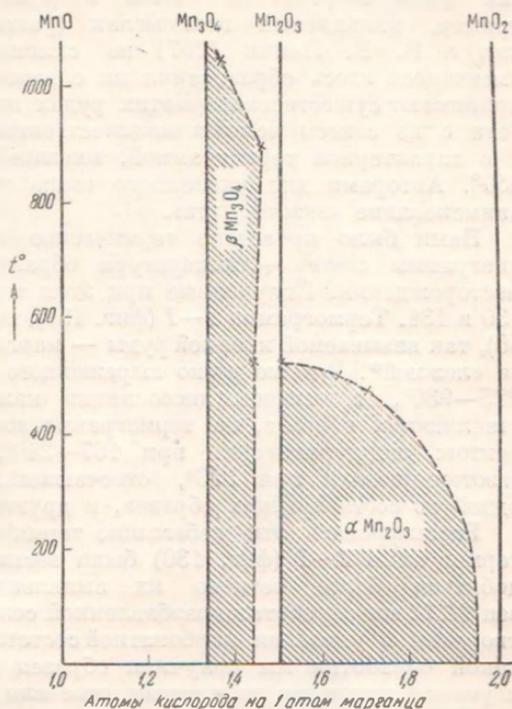
Схематическая диаграмма состояния природных руд рассмотренного типа, построенная на основании данных табл. 56 и 57 и учитывающая изменение содержания кислорода в функции от температуры, представлена на фиг. 129. В области между ординатами Mn_2O_3 и MnO_2 имеется поле α -курнакитовых твердых растворов (заштриховано), простирающееся, начиная при низких температурах, почти от ординаты MnO_2 ($MnO_{1,94}$) до состава $MnO_{1,5}$ при температуре около 525° . Продолжительное нагревание при последней температуре ведет к диссоциации α -курнакита с образованием β -гаусманитового твердого раствора. Начиная от последней температуры и выше до 900° между ординатами Mn_3O_4 ($MnO_{1,33}$) и $MnO_{1,46}$ имеется область β -гаусманитовых твердых растворов. Выше 900° содержание кислорода в этих твердых растворах уменьшается, и состав при 1050° отвечает формуле $MnO_{1,38}$. Как мы уже видели (см. стр. 30), и при искусственном окислении закисл, полученной термическим разложением углекислого и плавелевокислого марганца, процесс идет с приме-

жutoчным образованием α -курнакитового твердого раствора (см. термограмму 1—1 фиг. 8 для препарата $14/88$). Это полностью отвечает процессам окисления рассмотренных карбонатных марганцовых руд в природных условиях.

В заключение рассмотрения данного типа окисленных марганцовых руд можно сказать, что исследованные нами природные образцы руд, генетически связанные с окислением природных карбонатов, а также силикатов марганца, по своей физико-химической природе отвечают гидратированному α -курнакитовому твердому раствору, который является одной из стадий, через которые проходит закись марганца при окислении ее в природных условиях. Указанный выше твердый раствор в результате дальнейшего окисления может переходить в двуокись марганца, наличие которой и установлено нами наряду с α -курнакитом в некоторых образцах. Количество двуокиси марганца может постепенно возрастать и значительно превышать количество оставшейся неполностью окисленной α -модификации трехокиси (α -курнакита). В последнем случае наличие α -курнакита может быть установлено термографически лишь по небольшому эндотермическому эффекту его диссоциации, следующему сразу же за пиролюзитовым эффектом.

б) Руды, представляющие собой α -гидрогаусманитовые твердые растворы. Однако не во всех случаях окисление закиси марганца, образующейся в результате выветривания природных соединений, идет указанным выше путем с образованием α -курнакитовых твердых растворов. Как показывают приводимые ниже данные, полученные при исследовании окисленных карбонатных руд других марганцовых месторождений, в качестве промежуточной стадии при окислении закиси марганца в природных условиях может иметь место образование соединений, заключающих марганец в более низкой степени окисления, а именно: безводных и гидратированных гаусманита и гаусманитовых твердых растворов. Образование этих соединений, как мы видели выше (см. стр. 29 и 38), действительно наблюдается при окислении в определенных условиях синтетических препаратов закиси и гидрата закиси марганца.

В качестве примера нами приводятся данные по физико-химическому исследованию образцов руд 9/272, 10/273, 11/195 и 12/274 (табл. 56) одного из уральских месторождений, генетически связанных с окислением



Фиг. 129. Диаграмма состав — температура кислородных соединений марганца, отвечающих α -курнакитовому твердому раствору

марганцовистых известняков. На фиг. 130 и 131 приведены термограммы, отвечающие указанным выше образцам.

Химико-минералогическое изучение образцов руд этого месторождения было проведено Д. С. Беляпкиным и В. В. Лапиным [267].

Минералогический состав этих руд не обычен. Главнейшим рудным минералом здесь, по мнению А. Г. Бетехтина, является тонкодисперсный вернадит (гидратированная двуокись марганца), окрашивающая эти руды в шоколадно-бурый цвет. Кроме того в небольших количествах здесь встречаются также минералы группы псиломелана, например, кальциевый псиломелан (рансьеит). Однако Д. С. Белякин и В. В. Лапин [267] не склонны полностью отождествлять имеющиеся здесь образования ни с вернадитом ни с рансьеитом. Они принимают существование в этих рудах известково-марганцовистого гидрата с не совсем ясными количественными отношениями компонентов и с характерной термограммой, имеющей экзотермический эффект при 350° . Авторам для указанного выше гидрата предложено временное наименование «экзотермита».

Нами было проведено термическое исследование и исследование диаграммы состав — температура образцов главных типов руд этого месторождения. Полученные при этом термограммы приведены на фиг. 130 и 131. Термограмма I—I (фиг. 130), отвечающая образцу 9/272 (табл. 56), так называемой крепкой руды — марганцовистого известняка, является сложной*. Помимо резко выраженного эндотермического эффекта при $885-930^{\circ}$, отвечающего диссоциации кальцита — одной из главных составляющих образца, на термограмме имеется еще ряд небольших эффектов: эндотермический при $167-240^{\circ}$, отвечающий удалению воды, экзотермический при 350° , отвечающий, по видимому, кристаллизации одной из составляющих образца, и другие.

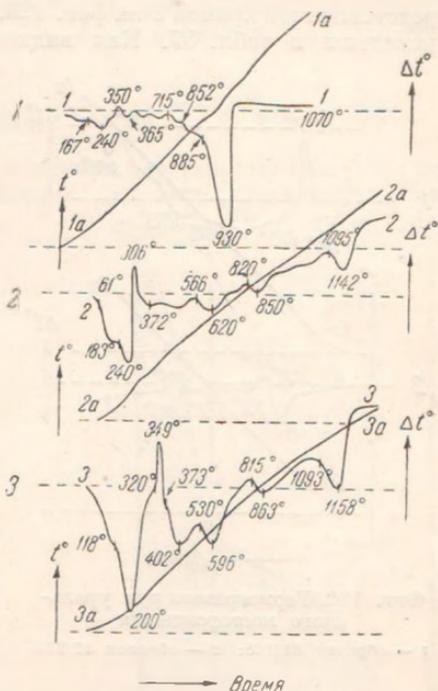
Расшифровать эти небольшие термические эффекты на приведенной термограмме I—I (фиг. 130) было весьма затруднительно. Надо было добиться более четкого их выявления, поэтому исходный образец 9/272 мы обработали разбавленной соляной кислотой (1:10) для растворения и удаления карбонатной составляющей образца. В результате такой обработки мы получили образец 10/273, в котором содержание двуокиси марганца по расчету отвечало 52,09% и закиси марганца — 2,26%. Соотношение между марганцем и кислородом отвечало формуле $MnO_{1,95}$. Главной составляющей частью здесь, таким образом, получились марганцовые окисные соединения, которые в исходном образце 9/272 играли только роль примесей. На фиг. 130 (кривая 2—2) приведена термограмма препарата 10/273, полученного в итоге обработки кислотой образца 9/272. Как и следовало ожидать, большой эндотермический эффект при $885-930^{\circ}$, отвечающий разложению кальцита, здесь совершенно пропал, а остальные эффекты получились более четко выраженными. На этой термограмме за эндотермическим эффектом удаления воды при $61-183-240^{\circ}$ следуют резко выраженный экзотермический эффект с максимумом при 306° и эндотермические эффекты при 372° , $566-620^{\circ}$, $820-850^{\circ}$ и $1095-1142^{\circ}$.

Помимо обычной термограммы, записанной на воздухе, для образца 10/273 была записана также и вакуумная термограмма 3—3, приведенная на той же фигуре 130. На ней наблюдаются те же эффекты, что и на термограмме 2—2, записанной на воздухе, только еще более резко выраженные и с несколько сдвинутыми пиктервалами температур.

* Эта термограмма, записанная нами, была приведена ранее в работе Д. С. Белякина и В. В. Лапина [267].

При сопоставлении термограмм 2—2 и 3—3 препарата 10/273, записанных на воздухе и в вакууме, с термограммами, полученными для синтетических препаратов α -гидрогаусманитовых твердых растворов (см., например, термограммы 1—1 и 2—2 фиг. 12 для препаратов 1/28 и 2/83 и 3—3 фиг. 13 для препарата 6/86), видна аналогия в числе, расположении и характере наблюдаемых на этих кривых эндотермических эффектов. Это указывает, что физико-химическая природа изучаемых образцов окисленных руд аналогична синтетическим α -гидрогаусманитовым твердым растворам. Таким образом, учитывая природу эффектов, наблюдаемых на термограммах этих синтетических препаратов, выясненную выше в главе о гидрогаусманите (см. стр. 51), можно сказать, что эндотермические эффекты на термограммах рассматриваемого препарата 10/273 отвечают: первый, при 61—183—240°, — удалению до перегиба при 183° адсорбционной, а после перегиба более прочной связанной воды, второй экзотермический, при 306°, — или кристаллизации α -гаусманитового твердого раствора или другому, пока подробнее не изученному экзотермическому процессу; третий, при 566—620°, — разложению гаусманитового твердого раствора с выделением из него кислорода и образованием α -гаусманита; четвертый, в интервале температур 820—850°, — превращению α -гаусманита в β -гаусманит, и, наконец, последний, при 1095—1142°, — полиморфному превращению β -гаусманита. Положение последнего эффекта, как и у образцов природных «пористых» руд (см. термограммы на фиг. 125), является здесь пониженным. Таким образом, окислы марганца, заключенные в образце руды 9/272 (преп. 10/273), по своей физико-химической природе отвечают α -гаусманитовому гидратированному твердому раствору.

Помимо только что описанного образца руды 9/272 нами был проведен термический анализ еще двух образцов руд этого месторождения, а именно тонкопористой руды 11/195 (табл. 56) и порошокатой рыхлой руды 12/274 (табл. 56). Термограммы обоих образцов приведены на фиг. 131. Первая из них (1—1) отвечает образцу 11/195, а вторая (2—2) — образцу 12/274. На обеих этих термограммах наблюдаются эффекты, вполне аналогичные вышеприведенным термограммам образцов 9/272 и 10/273, указывающие на одинаковую физико-химическую природу всех исследованных нами образцов этого месторождения. Таким образом, в результате сопоставления термограмм можно сказать, что образцы 11/195 и 12/274 также представляли собой гидратированный α -гаусманитовый твердый раствор, а эффекты при 620 и 677° соответственно отвечали разложению этого твердого раствора с образованием α -гаусманита. Эффекты



Фиг. 130. Термограммы руд уральского месторождения

1 — образец 9/272; 2 — препарат 10/273 из руды 9/272, нагрев на воздухе; 3 — то же, нагрев в вакууме

при 810—893° и при 806—840° отвечали переходу α -гаусманита в β -гаусманит, а эффект при 1172—1194° на термограмме 1—1 переходу β -гаусманита в γ -гаусманит. На второй термограмме последнего эффекта не наблюдалось, так как запись была прекращена ниже температуры, отвечающей этому превращению*.

Наше заключение об указанной выше природе соединений, содержащихся в природных образцах рассматриваемых руд, подтверждается также изучением диаграммы состав — температура для препарата 10/273, представленной кривой 2 на фиг. 126. Соответствующие числовые данные приведены в табл. 57. Как видно из хода кривой (фиг. 126), интенсивное удаление кислорода, отвечающее эндотермическому эффекту при 566—620° на термограмме 2—2 (фиг. 130), начинается около 400°. Это удаление идет непрерывно с постепенным обеднением кислородом α -гаусманитового твердого раствора. В условиях нагревания на воздухе состав такого раствора при 725°, как показывает анализ (табл. 57), отвечает формуле $MnO_{1,46}$. При температуре около 800°, отвечающей эндотермическому эффекту при 820—850° на термограмме, α -гаусманитовый твердый раствор превращается в β -гаусманитовый. Нагревание выше 900° ведет к дальнейшей потере кислорода: состав препарата при 1050° отвечает формуле $MnO_{1,37}$.

На фиг. 132 представлена диаграмма состав — температура для образцов руд рассматренного типа. В нижней части заштрихованной области между ординатами $MnO_{1,33}$ и MnO_2 устойчивыми являются α -гаусманитовые твердые растворы, содержание кислорода в которых доходит до теоретического значения, отвечающего двуокиси марганца (образец 12/274, табл. 56). Как мы видели выше, содержание кислорода в одном из синтезированных нами α -гидрогаусманитовых твердых растворов доходило до состава $MnO_{1,38}$ (препарат 2/83, табл. 6 и термограмма 2—2 фиг. 12).

Исследование образцов, полученных окислением в природных условиях, заставляет признать, что область существования α -гидрогаусманитовых твердых растворов должна быть продолжена значительно дальше. Для природных образцов составы этих растворов доходят до состава, отвечающего двуокиси.

С повышением температуры идет постепенное удаление кислорода по кривой, ограничивающей заштрихованную область твердых растворов. При 800° на диаграмме имеется линия превращения α -гаусманитовых твердых растворов в β -гаусманитовые, устойчивые выше указанной температуры.

Наше заключение о том, что исследованные природные образцы по своей физико-химической природе отвечают α -гидрогаусманитовым твер-

* Термограмма 2 — 2, записанная нами, была приведена ранее в работе Д. С. Белякина и В. В. Лапина [267].

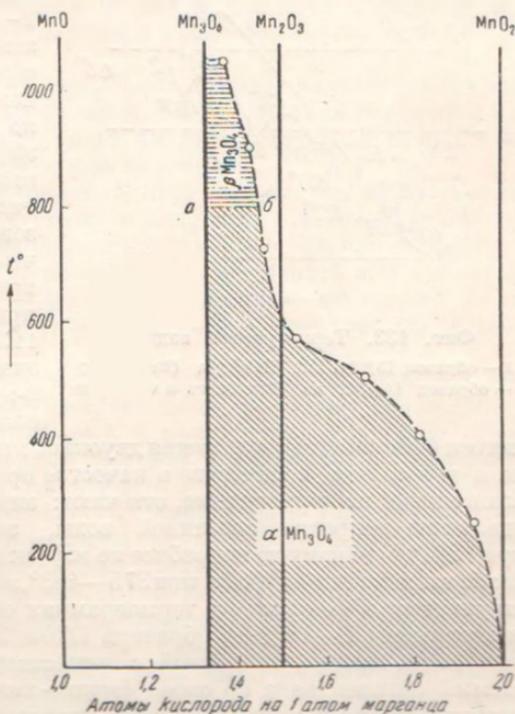
дым растворам, подтверждается данными М. М. Уманского [268] по рентгеновскому изучению препарата, полученного, как и наш препарат 10/273, действием весьма разбавленной соляной кислоты на образец крепкой руды, аналогичной нашему образцу 9/272. Слабые линии, полученные на рентгенограмме, оказались наиболее близкими к линиям гаусманита. Линии на рентгенограммах синтетических препаратов гидрогаусманитов практически совпадают, как мы видели выше, с таковыми для безводных как синтетических, так и природных образцов гаусманита. α -Гидрогаусманитовые твердые растворы, подобно α -курнакитовым твердым растворам (см. стр. 368), могут, повидимому, в результате процессов старения переходить в гидратированную двуокись.

5. Вады

Раньше наряду с псиломеланами выделяли как самостоятельную минеральную разновидность вады, объединяя под этим названием мягкие, землистые или компактные, иногда почкообразные массы коричневого, буро-черного или черного цвета с удельным весом 2,3—3,7. По В. И. Вернадскому [8, стр. 67], вады и псиломеланы переходят друг в друга, причем вады являются самой устойчивой формой вадозных минералов в сырых местностях так же, как пиролюзит является самой устойчивой формой в местностях, бедных водой. Вернадский считает, что вады — это сложные смеси гидратов различных кислот: марганцовых, марганцово-марганцовистых и железо-марганцовистых. Вады могут содержать также гидраты кислых солей тех же кислот — железные, марганцовые, кальциевые, бариевые и др.

Аналогично псиломеланам вады считались ранее гелеобразными образованиями. В настоящее время название вад оставлено, так как показано, что вады, как и соединения группы псиломеланов, наряду с рентгеноаморфными образованиями обычно состоят из одного или нескольких определенных кристаллических минералов или из смеси еще недостаточно изученных соединений.

Результаты, полученные при исследовании как синтетических, так и природных марганцовых окисленных соединений, могут быть с успехом применены для выяснения физико-химической природы и тех сложных образований, которые относились обычно к группе вад.

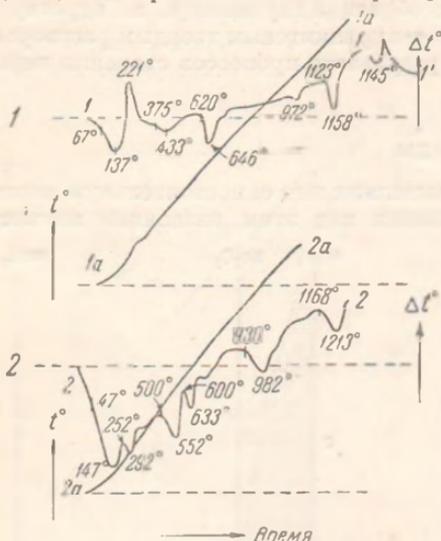


Фиг. 132. Диаграмма состав—температура кислородных соединений марганца, отвечающих α -гаусманитовому твердому раствору

В качестве примера приводим данные, полученные при термическом исследовании двух образцов вадов, полученных из Музея Ленинградского горного института. Термограммы исследованных образцов приведены на фиг. 133.

Состав первого из исследованных образцов — образца 13/181 из Шемница (табл. 56) отвечал эмпирической формуле $MnO_{1,84}$. Он имел вид гроздевидных агрегатов и дал термограмму 1—1 (фиг. 133). Сопоставление

полученной термограммы с термограммой препаратов, отвечающих синтетическим α -курнакитовым твердым растворам (см., например, термограмму препарата 14/89, фиг. 8), и с природными образцами, отвечающими этому же типу соединений (см., например, термограммы 1—1, 2—2 фиг. 125 и 1—1, 2—2 фиг. 127), приводит нас к заключению, что исследуемый образец представляет собой α -курнакитовый твердый раствор. Резко выраженный эндотермический эффект при 620—646°, наблюдаемый на термограмме, отвечает диссоциации α -курнакита с образованием β -гаусманита, эндотермический эффект полиморфного превращения которого наблюдается при дальнейшем нагревании при 1123—1158°. Слабо выраженный эндотермический эффект при 972° β -курнакитовый. Он отвечает диссоциации β -курнакита, образовавшегося



Фиг. 133. Термограммы вадов

1 — образец 13/181, из Шемница (Венгрия);
2 — образец 14/182, из Шнееберга в Саксонии

шегося в результате разложения двуокиси марганца, присутствующей в образце в небольшом количестве в качестве примеси. Остальные эффекты, наблюдаемые на термограмме, отвечают: эндотермический, при 67—137°, — удалению непрочной связанной воды, экзотермический, с максимумом при 221°, — какому-то подробнее не изученному экзотермическому процессу: слабо выраженный эффект, при 375—433°, может быть по аналогии с соответствующими эффектами на термограммах окисленных руд (см., например, термограммы 1—1 и 2—2 образцов 1/70 и 3/68, фиг. 125), приписан удалению воды, прочно связанной с веществом. Таким образом, рассматриваемый образец вада по своей физико-химической природе представляет гидратированный α -курнакитовый твердый раствор, содержащий небольшое количество примеси β - MnO_2 , и аналогичен некоторым образцам исследованных нами окисленных карбонатных руд.

Второй из рассматриваемых образцов вад 14/182 из Шнееберга в Саксонии состава $MnO_{1,91}$ в гроздевидных агрегатах дал термограмму 2—2 (фиг. 133). Сопоставление последней с термограммой для образца 8/270 (термограмма 3—3 фиг. 128) кавказской окисленной руды показывает, что они аналогичны. Исследуемый образец, подобно руде 8/270, представляет собой смесь α -курнакита и двуокиси марганца. Из наблюдаемых на термограмме эффектов типичными для двуокиси являются пролюзитовый (при 500—552°) и β -курнакитовый (при 930—982°), а для α -курнакита — α -курнакитовый (при 600—633°). Эффект при 1168—1213° гаусманитовый, он присущ этим обоим соединениям. Кроме того, на термограмме

являются эндотермические эффекты при 47—147° и при 252—292°, отвечающие удалению адсорбционной и более прочно связанной воды. Таким образом, исследуемый образец представлял собой смесь гидратированной двуокиси марганца и α -курнакитового твердого раствора.

В. ВЫВОДЫ

Выше были изложены результаты, полученные после применения методов физико-химического анализа к изучению различных типов руд: пиролюзитовых, β -курнакитовых, браунитовых, руд, образовавшихся в результате окисления карбонатов и силикатов марганца, вадов и др.

Полученные данные показывают, что методы физико-химического анализа с успехом могут быть применены для раскрытия физико-химической природы таких сложных образований, как марганцовые руды. Применение этих методов позволяет определить не только основной тип руды, но и дает возможность установить наличие других марганцовых соединений, содержащихся в качестве примеси к основной массе руды, в частности наличие γ - MnO_2 , α -курнакита и криptomелана в рудах пиролюзитового типа и т. п.

Физико-химическое изучение некоторых образцов кавказских и уральских окисленных руд, образовавшихся при выветривании первичных карбонатных руд, показало, что по своей физико-химической природе они не отвечают гидратированной двуокиси марганца.

По характеру процессов диссоциации, наблюдаемых при их нагревании, и на основании изучения термограмм и диаграмм состав — температура они могут быть рассматриваемы как α -курнакитовые или как α -гидрогаусманитовые твердые растворы, содержащие в α -курнаките или в α -гаусманите переменные количества избыточного кислорода, доходящие до значения $x = 2$ в эмпирической формуле MnO_x . Означенные твердые растворы при нагревании разлагаются.

Разложение α -курнакитового твердого раствора, начинаясь около 300°, идет непрерывно до 525°. При 525° получившийся α -курнакит диссоциирует с образованием β -гаусманита, который в присутствии кислорода воздуха дает β -гаусманитовый твердый раствор концентрации, отвечающей формуле $MnO_{1.44}$. Разложение последнего с образованием β -гаусманита наблюдается выше 900°. Разложение α -гаусманитового твердого раствора, начинаясь около 400°, идет непрерывно вплоть до температуры превращения α -гаусманита в β -гаусманит (около 800°).

Указанные выше твердые растворы по своему химическому составу часто приближаются к гидратированной двуокиси, что и заставило многих исследователей принять, что продукты окисления природных карбонатных марганцовых руд отвечают по своей физико-химической природе или двуокиси марганца или свободной марганцоватистой кислоте, названной А. Г. Бетехтиным [17, 18] вернадитом.

Сопоставление результатов, полученных при изучении продуктов окисления синтетических и природных соединений закиси марганца, показывает, что природа процессов и природа образующихся при этом продуктов зависят от условий окисления. Окисление это может идти с образованием или σ -гидрогаусманитовых твердых растворов, как это мы наблюдали на примере руд уральского месторождения, или с образованием α -курнакитовых твердых растворов, как это наблюдается на образцах кавказских руд. В обоих случаях составы получающихся продуктов могут приближаться к составу двуокиси. Образование последней как продукта старения α -курнакитово-твердого раствора действительно наблюдается.

Два исследованных нами образца, полученных из Музея Ленинградского горного института под названием вадов, отвечали, как показал термический анализ, смеси α -курнакитового твердого раствора и β -модификации двуокиси марганца. Количество последней в первом образце было незначительно. По своей физико-химической природе оба образца идентичны некоторым образцам исследованных окисленных кавказских карбонатных руд. Рассмотрение термограмм этих образцов показывает также, что они не могут быть отнесены к соединениям пспломеланового типа, так как на термограммах их отсутствуют термические эффекты, типичные для перманганитов.

XXI. КЛАССИФИКАЦИЯ КИСЛОРОДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ МАРГАНЦА

В результате исследования искусственных и природных окислов и гидроокислов марганца нами получен обширный материал по вопросу о физико-химической природе этих соединений. Полученные данные позволили решить многие спорные вопросы по химии этих соединений и дать их классификацию.

В приводимой ниже классификации для различных полиморфных модификаций окислов и гидроокислов марганца нами применяются обозначения α , β и γ , начиная с формы, более устойчивой при низких температурах и атмосферном давлении. Исключение из этого правила составляет обозначение γ - MnO_2 для менее устойчивой при нагревании модификации двуокиси марганца, сохраненное нами как общепринятое в литературе.

Для каждой модификации данного соединения приводятся результаты рентгеновского и термического анализа. Термические эффекты на дифференциальных кривых нагревания вещества столь же характерны для него, как и линии на рентгенограммах.

Среди исследованных кислородных соединений могут быть выделены два класса соединений:

А. Соединения определенного состава, отвечающие стехиометрическому соотношению компонентов.

Б. Соединения переменного состава — твердые растворы.

Среди указанных выше соединений обоих классов в свою очередь могут быть выделены:

I. Простые окислы и гидроокислы марганца, содержащие ионы марганца одной валентности.

II. Сложные окислы и гидроокислы марганца, содержащие ионы марганца различной валентности.

III. Окислы и гидроокислы, содержащие наряду с марганцем различной валентности посторонние металлы, которые мы предлагаем называть полиокислами и гидрполиокислами.

Приводим классификацию изученных соединений.

А. СОЕДИНЕНИЯ ОПРЕДЕЛЕННОГО СОСТАВА

I. Соединения, отвечающие простым окислам и гидроокислам марганца

а) Безводные окислы

1. Закись марганца (MnO)

Закись марганца MnO , манганозит с кубической решеткой типа поваренной соли и значением параметра $a=4,431 \text{ \AA}$.

При синтезе закиси марганца методом термического разложения в вакууме шавелевокислой и углекислой солей закиси марганца при темпера-

турах от 350 до 800° она может быть получена, в зависимости от условий, в активном и неактивном состоянии. В первом случае синтезированная закись способна окисляться кислородом воздуха уже при комнатной температуре. В зависимости от природы исходного материала, температуры и продолжительности нагревания при синтезе, а также от температуры и продолжительности нагревания при окислении суммарное содержание кислорода в образующихся продуктах может доходить до состава, отвечающего формуле $MnO_{1.74}$. Получающиеся при этом препараты обычно рентгеноаморфны и отвечают или соединениям стехиометрического состава: гаусманиту (β - Mn_2O_3) или α -курнакиту (α - Mn_2O_3) или же представляют собой однородные фазы переменного состава — твердые растворы различных типов.

При нагревании на воздухе закись марганца и любой из продуктов ее неполного окисления энергично окисляются кислородом воздуха. Ход процесса такого окисления зависит от физико-химической природы исходных продуктов.

2. Курнакит — трехокись марганца (Mn_2O_3)

Трехокись марганца до сих пор часто отождествлялась с браунитом. Однако последний не отвечает трехокиси марганца; он является сложным соединением, содержащим разновалентные (двух- и четырехвалентные) ионы марганца и отвечает двойному окислу. Трехокись же марганца содержит лишь трехвалентные ионы.

Существуют две модификации трехокиси марганца, названные нами по имени академика Н. С. Курнакова α - и β -курнакитами.

α -Курнакит обладает тетрагональной центрированной решеткой с параметрами: $a = 8,85 \text{ \AA}$, $c = 9,95 \text{ \AA}$ и $a/c = 0,89$.

β -Курнакит обладает кубической решеткой со значением параметра $a = 9,41 \text{ \AA}$.

Эти соединения могут быть синтезированы:

α -курнакит: 1) термическим разложением манганита $MnO \cdot OH$ в вакууме при 400—450° и быстрым нагреванием его же на воздухе при 350—410° и 2) окислением закиси марганца кислородом воздуха при 350—450°.

β -курнакит: 1) термическим разложением пиролюзита при нагревании выше 600° и 2) разложением насыщенного раствора азотнокислого марганца, а также подкисленного азотной кислотой раствора перманганата калия нагреванием в атмосфере водорода, в автоклаве при высоких температурах (280—320°) и давлении (250 атм.).

Термический анализ и изучение диаграмм состав — температура для α - и β -курнакита показывают следующую термическую характеристику рассматриваемых соединений.

α -Курнакит при нагревании в вакууме до 540—630°, а на воздухе до 660—740° разлагается с образованием β -гаусманита. На его термограмме наблюдаются характерные эндотермические эффекты — α -курнакитовый, отвечающий переходу его в гаусманит при приведенных выше температурах, и обратимый β -гаусманитовый при 1180—1220°.

β -Курнакит при нагревании разлагается в вакууме при 875—940°, а на воздухе при 940—1025°, с образованием β -гаусманита. На его термограмме при указанных температурах наблюдается β -курнакитовый эндотермический эффект. За ним следует обратимый гаусманитовый эффект при 1180—1200°. Последний эффект отвечает энантиотропному (обратимому) полиморфному превращению тетрагонального β -гаусманита в кубический γ -гаусманит и наблюдается на дифференциальных термограммах всех соединений марганца, которые при нагревании до высоких температур в конечном итоге образуют β -гаусманит.

Указанные соединения дают также типичные диаграммы состав — температура, на которых в соответствии с термограммами наблюдается: для α -курнакита разрыв в области температур 500—575° (в азоте), а для β -курнакита в области 950—975°.

Рассмотренные соединения встречаются и в природных условиях. Так, например, α -курнакит образуется при окислении карбонатных руд, β -курнакит образуется в качестве продукта разложения пиролюзита в контактно-измененных рудах.

3. Двуокись марганца (MnO_2)

До сих пор принималось существование до шести различных модификаций и форм для MnO_2 . Среди исследованных нами образцов установлено существование двух модификаций для двуокиси марганца — β и γ .

Обозначение γ - MnO_2 сохранено нами для модификации двуокиси марганца, устойчивой при нормальных условиях при нагревании до 325—380°. Оно идентично обозначениям γ - MnO_2 и названию рамделлит, принимаемым разными авторами.

γ - MnO_2 обладает ромбической решеткой со значениями параметров $a = 4,43 \text{ \AA}$, $b = 9,36 \text{ \AA}$ и $c = 2,85 \text{ \AA}$. Орторомбическая решетка природного рамделлита с параметрами $a = 4,533 \text{ \AA}$, $b = 9,27 \text{ \AA}$ и $c = 2,866 \text{ \AA}$ — близка к решетке γ - MnO_2 .

β - MnO_2 обладает тетрагональной решеткой типа рутила с параметрами $a = 4,398 \text{ \AA}$, $c = 2,867 \text{ \AA}$ и $c/a = 0,6519$, что отвечает решетке природного пиролюзита.

γ - MnO_2 может быть получена: 1) окислением растворов солей закиси марганца в определенных условиях перманганатом калия, хлорноватокислым калием и другими окислителями; 2) при окислении бромом или хлором гидроокислов марганца, отвечающих низким степеням окисления; 3) при окислении β -курнакита хлором, азотной кислотой и хлорноватокислым калием; 4) при электролизе; 5) при обработке β -курнакита серной кислотой и 6) при гидролизе растворов солей четырехвалентного марганца.

β -Модификация MnO_2 может быть синтезирована: термическим разложением на воздухе некоторых солей марганца, окислением манганита ($MnO \cdot OH$) кислородом воздуха и др.

Термический анализ показывает, что γ - MnO_2 характеризуется типичным для нее экзотермическим эффектом при 325—380°, отвечающим монотропному превращению γ - MnO_2 в β - MnO_2 . При дальнейшем более высоком нагревании термограмма вполне аналогична таковой для β - MnO_2 .

β - MnO_2 при нагревании разлагается на воздухе при 530—575°, а в вакууме при 460—575° с образованием β -курнакита.

На дифференциальной термограмме β - MnO_2 имеются эндотермические эффекты: пиролюзитовый при указанных температурах, β -курнакитовый при 940—1025° на воздухе и при 875—940° — в вакууме и обратный β -гаусманитовый при 1180—1220° как при нагревании на воздухе, так и в вакууме.

При нагревании на воздухе γ - MnO_2 превращается в β - MnO_2 при 325—380°. Это превращение связано с уменьшением объема, и поэтому с увеличением давления температура превращения понижается. Так, при давлении 250 атм. уже при 250° вместо γ - MnO_2 образуется β - MnO_2 .

Обе модификации двуокиси марганца дают типичную диаграмму состав — температура с разрывом в ходе кривой, отвечающим их диссоциации, в интервале температур от 400—450° (для препаратов β - MnO_2 , полученных в результате превращения γ - MnO_2) и до 575—600° (для явно кристаллических образцов природного пиролюзита).

Превращение $\gamma\text{-MnO}_2 \rightarrow \beta\text{-MnO}_2$ не отражается на ходе кривой состав — температура, так как не связано с изменением состава препаратов. Однако положение указанного выше разрыва в ходе кривой (при $400\text{—}450^\circ$) для препаратов $\beta\text{-MnO}_2$, полученных в результате превращения $\gamma\text{-MnO}_2$, значительно ниже, чем для других препаратов $\beta\text{-MnO}_2$.

$\beta\text{-MnO}_2$ — один из наиболее распространенных в природе окислов марганца, известных под названием пиролюзита. Природный рамсделлит отвечает $\gamma\text{-MnO}_2$. Наличие $\gamma\text{-MnO}_2$ обнаружено нами при исследовании ряда образцов минералов (псиломеланов) и руд различных месторождений.

Препараты, принимавшиеся ранее исследователями за отдельную α -модификацию MnO_2 (по обозначению Дюбуа), представляют собой не модификацию двуокиси, а являются гидратированными соединениями (полиперманганитами), содержащими ионы посторонних металлов и имеющими характерные для них термограммы и рентгенограммы.

б) Гидраты окислов

1. Гидрат закиси марганца и продукты его окисления

Гидрат закиси марганца может быть получен синтетически и встречается в природе в виде двух модификаций — гексагонального пирохроита и ромбического бёкстремита. Для гексагонального пирохроита, устойчивого при нормальных условиях температуры и давления, нами введено обозначение α -модификации $\text{Mn}(\text{OH})_2$, в отличие от мало устойчивого ромбического бёкстремита, устойчивого в определенных условиях лишь выше 80° и обозначаемого нами, как β -модификация $\text{Mn}(\text{OH})_2$.

Таким образом, существуют две модификации гидрата закиси марганца — α и β .

$\alpha\text{-Mn}(\text{OH})_2$, пирохроит имеет гексагональную решетку с параметрами: $a = 3,34 \text{ \AA}$, $c = 4,68 \text{ \AA}$ и $c/a = 1,40$. На дифференциальной термограмме $\alpha\text{-Mn}(\text{OH})_2$ сначала имеется небольшой эндотермический эффект при $110\text{—}145^\circ$, за которым следует эндотермический эффект диссоциации гидрата при $160\text{—}210^\circ$.

$\beta\text{-Mn}(\text{OH})_2$, бёкстремит, ромбический, устойчив лишь выше 80° .

Препараты α - и $\beta\text{-Mn}(\text{OH})_2$ при стоянии на воздухе быстро окисляются с образованием соединений переменного состава — твердых растворов.

2. Моногидрат трехокиси марганца $\text{MnO} \cdot \text{OH}$

Существует в виде двух модификаций, обозначенных нами как $\alpha\text{-MnO} \cdot \text{OH}$ — манганит и $\beta\text{-MnO} \cdot \text{OH}$ — гроутит.

Первая из этих модификаций — $\alpha\text{-MnO} \cdot \text{OH}$, манганит, моноклинная с параметрами: $a = 8,84 \text{ \AA}$, $b = 5,23 \text{ \AA}$ и $c = 5,74 \text{ \AA}$ встречается в природе как в виде столбчатых, реже игольчатых кристаллов, так и в виде плотных, оолитовых, или рыхлых масс.

В зоне выветривания земной коры неустойчива, окисляется и переходит в пиролюзит. Может быть получена синтетически окислением соединений закиси марганца кислородом воздуха или перекисью водорода. При таком окислении наряду с препаратами, отвечающими стехиометрическому составу моногидрата, могут быть получены препараты переменного состава — твердые растворы — с избыточным содержанием кислорода и воды.

Образование препаратов последнего типа происходит и в природных условиях, причем содержание кислорода в них может доходить до состава, отвечающего формуле $\text{MnO}_{1,54} \cdot 0,70\text{H}_2\text{O}$.

Вторая модификация — β -MnO_{1.87}, группа, *кристаллическая, с пара-*
метрами: $a = 4,56 \text{ \AA}$, $b = 10,70 \text{ \AA}$ и $c = 2,85 \text{ \AA}$, является членом
группы минералов днаспора — гётита.

В результате физико-химического изучения синтетических и природ-
ных образцов манганита нами установлена сложность процессов, имеющих
место при их диссоциации, и зависимость этих процессов от физико-
химической природы и физического состояния образцов, а также от
условий их нагревания. Продолжительное нагревание на воздухе при
температурах ниже 300° ведет к полному окислению манганитов с обра-
зованием β -модификации двуокиси марганца. По характеру процессов,
происходящих при быстром нагревании, и физико-химической природе
образующихся при этом фаз могут быть выделены три следующих типа
манганитов α -MnO_{1.87}.

а) *Синтетические манганиты и природные рыхлые манганиты.*
Образцы этого типа при нагревании в вакууме диссоциируют с выде-
лением воды и образованием α -курнакита, давая на дифференциальной
термограмме манганитовый эндотермический эффект при 175—300°,
отвечающий разложению моногидрата. Получившийся после нагревания
 α -курнакит при 550—600° диссоциирует с образованием смеси α - и β -гаус-
манита. Из них α -гаусманит при дальнейшем нагревании дает эндотерми-
ческий α -гаусманитовый эффект превращения α -гаусманита в β -гаусманит
при температуре около 900°. Образовавшийся в качестве второго компонента
смеси β -гаусманит при этом остается неизменным. Последний эффект
на термограмме — обратный, β -гаусманитовый при 1180—1220° отвечает
превращению β -Mn₂O₃ в γ -Mn₂O₄.

При нагревании образцов этого типа на воздухе они тоже диссоциируют
с выделением воды и образованием α -курнакита, давая на термограмме ман-
ганитовый эффект при 225—300°. Однако образовавшийся в результате
диссоциации α -курнакит около 400° окисляется с образованием или β -мо-
дификации двуокиси марганца (в случае синтетических препаратов)
или с образованием σ -курнакитового твердого раствора (в случае при-
родных образцов). Отношение кислорода к марганцу в последнем мо-
жет доходить до состава, отвечающего формуле MnO_{1.68}.

В случае образования при окислении двуокиси марганца на термограмме
наблюдается экзотермический эффект при 400°, отвечающий окислению,
затем имеются последовательно эндотермические эффекты: пиролюзитовый
при 500—575°, β -курнакитовый при 940—1020° и β -гаусманитовый при
1180—1220°. В случае образования при окислении α -курнакитового твер-
дого раствора наблюдаемые на термограмме эффекты последовательно
отвечают: разложению α -курнакитового твердого раствора при 575—625°,
диссоциации α -курнакита при 675—725° и превращению β -гаусманита при
1180—1220°.

При продолжительном выдерживании образцов на воздухе при 400—
450° образующийся вначале α -курнакитовый твердый раствор может
полностью окислиться и дать в конце концов β -модификацию двуокиси
марганца.

б) *Природные, явно кристаллические образцы.* Образцы этого типа при
нагревании диссоциируют с образованием не α -курнакита, а β -курнакита.
В соответствии с этим при нагревании в вакууме эти образцы дают на тер-
мограмме эндотермические эффекты: манганитовый при 275—350°,
 β -курнакитовый при 800—858° и β -гаусманитовый при 1180—1220°.
При нагревании же на воздухе образующийся при диссоциации β -курна-
кит частично окисляется кислородом воздуха и дает β -курнакитовый
твердый раствор с предельной концентрацией кислорода, отвечающей
формуле MnO_{1.67}. Поэтому в последнем случае на термограмме имеются

эффекты: манганитовый при 300—350°, эффект разложения β -курнакитового твердого раствора при 450—550°, β -курнакитовый при 920—1000° и β -гаусманитовый при 1180—1220°.

в) *Природные скрытокристаллические манганиты плотного и оолитового строения.* При нагревании в вакууме образцы этого типа диссоциируют, давая на термограмме, аналогично синтетическим и природным рыхлым образцам, эндотермический манганитовый эффект при 250—300° с образованием α -курнакита. При нагревании же на воздухе в процессе диссоциации этих образцов наблюдается образование смеси α - и β -курнакита, что дает эндотермический эффект на термограмме при 300—375°.

Одновременно с процессом диссоциации происходит также и окисление продуктов диссоциации с образованием α - и β -курнакитовых твердых растворов предельного состава, отвечающего формуле $MnO_{1.67}$. В отличие от синтетических и природных рыхлых образцов, образования двуокиси марганца здесь не наблюдается.

Образовавшиеся в результате такого окисления α -курнакитовые твердые растворы при дальнейшем нагревании разлагаются (около 500° при продолжительном нагревании) с образованием α -курнакита. Более высокий нагрев (при 525° и выше) ведет к разложению α -курнакита с образованием β -гаусманита.

Аналогичное разложение при повышении температуры нагревания претерпевают и образовавшиеся β -курнакитовые твердые растворы. Однако они выделяют избыточный кислород и достигают состава, отвечающего трехокиси β - Mn_2O_3 при более высокой температуре — около 600°. Образовавшийся при этом β -курнакит, в отличие от α -курнакита, начинает заметным образом диссоциировать при нагревании выше 900°.

В соответствии с этими процессами диссоциации на дифференциальных термограммах скрытокристаллических манганитов плотного и оолитового строения при нагревании на воздухе за манганитовым эффектом при 250—300° следуют эндотермические эффекты: отвечающий разложению α -курнакитового твердого раствора при 550—650°, α -курнакитовый при 700—750°, а затем β -курнакитовый при 940—1020° и обратимый β -гаусманитовый при 1180—1225°.

β -Курнакитовый и β -гаусманитовый эффекты наблюдаются, таким образом, на дифференциальных термограммах всех препаратов, содержащих β - Mn_2O_3 , получившуюся в результате нагревания.

II. Сложные окислы и гидрокислы, содержащие ионы марганца различной валентности

1. Гаусманит Mn_3O_4

Гаусманит — сложный окисел с решеткой шпинельного типа, содержащий ионы двух- и четырехвалентного марганца.

Установлено существование трех модификаций гаусманита, обозначенных нами как α -, β - и γ - Mn_3O_4 .

α - Mn_3O_4 , природная, с тетрагональной решеткой и параметрами $a = 8,148 \text{ \AA}$, $c = 9,410 \text{ \AA}$ и $c/a = 1,155$. При нагревании на воздухе вплоть до 1350° не разлагается. На дифференциальной термограмме имеется необратимый эндотермический α -гаусманитовый эффект при 890—960°, отвечающий монотропному превращению α -гаусманита в β -гаусманит. Это превращение не связано ни с изменением состава, ни с заметным изменением рентгенограммы вещества. При дальнейшем нагревании следует β -гаусманитовый эффект при 1180—1220°, отвечающий обратимому

энантиотропному превращению тетрагонального β -гаусманита в кубический γ -гаусманит. α - Mn_3O_4 получена также синтетически.

β -Модификация Mn_3O_4 с решеткой, аналогичной α - Mn_3O_4 , получается синтетически нагреванием α - Mn_3O_4 , а также других кислородных соединений и некоторых солей марганца выше 860 — 890° при продолжительном выдерживании. На дифференциальной термограмме дает только один обратимый β -гаусманитовый эффект полиморфного превращения в γ - Mn_3O_4 при 1180 — 1220° . В природных условиях встречается как продукт контактного изменения высших окислов марганца.

γ - Mn_3O_4 с кубической решеткой шпинельного типа, с параметром $a = 8,7 \text{ \AA}$. Устойчива лишь выше 1180° . Образуется при нагревании α - и β - Mn_3O_4 выше указанной температуры. При охлаждении ниже этой температуры превращается обратно в β - Mn_3O_4 , давая экзотермический эффект на кривой охлаждения (при $\sim 1180^\circ$).

1а. Гидрогаусманит ($Mn_3O_4 \cdot nH_2O$)

Наряду с безводными α - и β -модификациями гаусманита установлено существование аналогичных им, содержащих воду α - и β -модификаций гидрогаусманитов $Mn_3O_4 \cdot nH_2O$. Они могут быть синтезированы как сухим путем — окислением кислородом воздуха препаратов гидрата закиси марганца, так и мокрым путем — окислением в определенных условиях растворов солей закиси марганца различными окислителями — молекулярным кислородом, перекисью водорода, перманганатом и др., а также восстановлением водородом раствора перманганата калия. В отличие от безводных гаусманитов гидрогаусманиты при нагревании легко окисляются кислородом воздуха.

Вакуумные термограммы α -гидрогаусманитов отличаются от таковых для безводных препаратов α - Mn_3O_4 тем, что на них помимо эндотермических эффектов необратимого монотропного перехода α - Mn_3O_4 в β - Mn_3O_4 при 800 — 850° и энантиотропного превращения β - Mn_3O_4 в γ - Mn_3O_4 при 1180 — 1220° имеются обычно два дополнительных эндотермических эффекта при 80 — 130° и 325 — 370° , связанных с удалением адсорбированной и прочно связанной воды.

Термограмма β -гидрогаусманита отличается от α -гидрогаусманита отсутствием эффекта, отвечающего монотропному превращению α - Mn_3O_4 в β - Mn_3O_4 , так как исходный препарат уже представляет собой гидратированную β -модификацию Mn_3O_4 .

Образование препаратов гидрогаусманитов имеет место и в природных условиях, например при окислении карбонатных руд.

Рентгенограммы α - и β -гидрогаусманитов тождественны рентгенограммам безводных соединений, но линии на них обычно размыты.

2. Браунит

В отличие от α - и β -курнакита, содержащих ионы трехвалентного марганца, браунит, аналогично гаусманиту, является сложным окислом и содержит разновалентные ионы, повидимому, двух- и четырехвалентного марганца. Нами установлено существование двух модификаций браунита — α и β .

Природный α -браунит имеет тетрагональную центрированную решетку, с параметрами: $a = 9,50 \text{ \AA}$, $c = 18,93 \text{ \AA}$, $c/a = 1,993$. На дифференциальной термограмме дает один только эндотермический эффект при 1030 — 1100° необратимого превращения α -браунита в β -браунит, не связанного

с изменением структуры решетки. Может быть получен синтетически восстановлением водородом нейтрального раствора перманганата калия при высоких давлениях (280 атм.) и температуре (340°).

β-Браунит с решеткой, аналогичной решетке α-браунита, получается нагреванием последнего выше 1000—1030° (при продолжительном выдерживании). На дифференциальной термограмме до температуры 1350° эффектов не дает.

III. Поллоксиды и гидрополлоксиды, содержащие наряду с марганцем различной валентности посторонние металлы

Эти соединения с химической точки зрения могут быть рассматриваемы как манганиты, производные от трехокси марганца, и перманганиты, производные от двуокси марганца. Сюда должен быть отнесен целый ряд марганцовых минералов, заключающих посторонние металлы и встречающихся в природных псиломеланах. Более изученными из них являются перманганиты состава, отвечающего общей формуле $(R, Mn)O \cdot nMnO_2 \cdot mH_2O$. Они могут быть синтезированы как сухим, так и мокрым путем. В последнем случае они образуются при осаждении из водных растворов, содержащих ионы посторонних металлов (калия, бария, кальция, свинца и др.). Перманганиты дают типичные термограммы и рентгенограммы. Так, например, на дифференциальной термограмме гидратированного криптомелана, содержащего калий и идентичного так называемой α-модификации MnO_2 , имеются эффекты: эндотермический при 100—200°, отвечающий удалению воды, экзотермический при 400—500°, отвечающий кристаллизации, и эндотермический перманганитовый при 900—950°, отвечающий разложению криптомелана. После нагревания при 500° криптомелан, кристаллизуясь, дает тетрагональную пространственно центрированную решетку с параметрами: $a = 9,83 \text{ \AA}$, $c = 2,898 \text{ \AA}$ и $c/a = 0,295$, тождественную с решеткой природного криптомелана. Синтетический полиперманганит бария дает более сложную термограмму и рентгенограмму, идентичные природному бариевому псиломелану (романшипу).

Б. СОЕДИНЕНИЯ ПЕРЕМЕННОГО СОСТАВА — ТВЕРДЫЕ РАСТВОРЫ

Наряду с соединениями постоянного состава — простыми окислами и их гидратами, сложными окислами, заключающими разновалентные ионы марганца, и поллоксидами, содержащими также посторонние металлы, марганец образует ряд кислородных соединений, представляющих собой соединения переменного состава — твердые растворы. Наличие избыточного кислорода по сравнению со стехиометрическим составом соединений ведет к переходу части ионов марганца, заключающихся в исходном веществе, в состояние высшей валентности. Этот процесс связан, повидимому, с искажением решеток основных компонентов. Образовавшийся твердый раствор при достижении определенной концентрации избыточного кислорода распадается с образованием высшего окисла. Эти соединения в зависимости от их генезиса могут быть отнесены к следующим различным типам.

1. Твердые растворы, образующиеся в результате окисления закиси марганца кислородом воздуха

а) *Манганозитовые твердые растворы с избыточным содержанием кислорода в закиси марганца.* Они существуют в пределах составов от MnO до $MnO_{1,15}$. При нагревании в вакууме они дают дифференциальные термограммы с одним эндотермическим эффектом удаления активного кислорода, т. е. кислорода, избыточного сверх состава MnO , в интервале температур 520—650°. На рентгенограмме они обычно дают размытые линии закиси марганца.

б) *β-Гаусманитовые твердые растворы с избыточным содержанием кислорода в гаусманите.* Они существуют в пределах составов от $\text{MnO}_{1,33}$ до $\text{MnO}_{1,40}$. На вакуумных термограммах препаратов этого типа наряду с обратимым эндотермическим β -гаусманитовым эффектом около $1180\text{--}1220^\circ$, типичным для β -гаусманита, имеется дополнительный эндотермический эффект при $460\text{--}600^\circ$, отвечающий разложению β -гаусманитового твердого раствора с удалением кислорода, избыточного по сравнению с составом гаусманита. На рентгенограмме они дают линии гаусманита.

в) *α-Курнакитовые твердые растворы с избыточным содержанием кислорода в α-модификации трехоксида (α-курнакит^е).* Они существуют в пределах составов от $\text{MnO}_{1,50}$ до $\text{MnO}_{1,61}$. На термограммах этих препаратов, проведенных в вакууме, имеются следующие эндотермические эффекты: первый, при $460\text{--}540^\circ$, отвечает удалению из α -курнакитового твердого раствора кислорода, избыточного по сравнению с составом трехоксида; второй, при температурах, начиная от $620\text{--}680^\circ$ и до $700\text{--}780^\circ$, отвечает диссоциации α -модификации трехоксида с образованием β -гаусманита и третий, при $1180\text{--}1220^\circ$, отвечает полиморфному превращению образовавшегося β -гаусманита. На рентгенограмме они дают линии, по своему положению близкие к линиям α -курнакита.

Наряду с однородными твердыми растворами, отвечающими одному из приведенных выше типов, могут быть синтезированы также и смеси этих препаратов друг с другом и с двуокисью марганца.

2. Твердые растворы, получающиеся в результате термического разложения двуокиси марганца и манганита ($\text{MnO} \cdot \text{OH}$)

а) *Пирролизитовые твердые растворы в пределах от $\text{MnO}_{1,95}$ до MnO_2 .* Образуются после осторожного отнятия кислорода от двуокиси марганца при нагревании ее около 550° . Область этих твердых растворов точно нами не ограничена, так как при составе $\text{MnO}_{1,95}$ на рентгенограмме наблюдается уже появление наряду с линиями β - MnO_2 также линий второй фазы— β -курнакита.

б) *β-Курнакитовые твердые растворы в пределах от $\text{MnO}_{1,50}$ до $\text{MnO}_{1,55}$.* Образуются при более высоком нагревании (600° и выше) двуокиси марганца. Они устойчивы примерно до 925° . Дифференциальные термограммы образцов, представляющих собой β -курнакитовый твердый раствор, характеризуются наличием на них эндотермического эффекта, при $450\text{--}550^\circ$, отвечающего разложению твердого раствора; за ним следуют обычные β -курнакитовый при $920\text{--}1000^\circ$ и β -гаусманитовый при $1180\text{--}1220^\circ$ эндотермические эффекты.

в) *α-Курнакитовые твердые растворы в пределах от $\text{MnO}_{1,50}$ до $\text{MnO}_{1,65}$.* Получаются после термической обработки образцов манганита на воздухе при быстром нагревании их до температур $350\text{--}410^\circ$. Дифференциальные термограммы образцов, отвечающих α -курнакитовым твердым растворам, характеризуются наличием на них особого эндотермического эффекта при $575\text{--}625^\circ$, отвечающего их разложению, за которым далее следуют α -курнакитовый при $675\text{--}725^\circ$ и β -гаусманитовый при $1180\text{--}1220^\circ$ эндотермические эффекты.

Образование аналогичных α -курнакитовых твердых растворов наблюдается и при окислении закиси марганца кислородом воздуха, но в последнем случае интервалы температур их разложения несколько выше.

г) *β-Гаусманитовые твердые растворы в пределах от $\text{MnO}_{1,31}$ до $\text{MnO}_{1,40}$.* Отвечают однородным фазам, аналогичным тем, которые получают при окислении закиси марганца. Образуются в результате нагревания на

воздухе выше 925° как низших (закиси марганца), так и высших (α - и β -курнакита, двуокиси) кислородных соединений марганца.

Вышеуказанные β -курнакитовые, α -курнакитовые и β -гаусманитовые твердые растворы дают на рентгенограммах линии, по положению близкие к линиям на рентгенограммах соответствующих соединений стехиометрического состава.

3. α - и β -гидрогаусманитовые твердые растворы

Наряду с безводным α - и β -гаусманитами и отвечающими им твердыми растворами могут быть получены синтетически и встречаются в природных условиях гидратированные препараты α - и β -гаусманитов. Последние, аналогично безводным препаратам, могут содержать избыточное количество кислорода против состава Mn_2O_4 . α - и β -гидрогаусманитовые твердые растворы могут быть синтезированы сухим и мокрым путем. Состав получающихся при этом препаратов зависит от условий и может быть выражен общей формулой $MnO_x \cdot nH_2O$, где значение x колеблется в пределах от 1,35 до 1,44, а содержание воды n с возрастанием x уменьшается в пределах от 0,67 до 0,20. При синтезах мокрым путем, например при окислении аммиачных растворов солей закиси марганца бромом, значение x доходит до 1,67, а содержание воды до 0,38. Вакуумные термограммы α - и β -гидрогаусманитовых твердых растворов отличаются от гидрогаусманитов наличием дополнительного эффекта непрерывного разложения твердых растворов. По своей физико-химической природе эти продукты являются твердыми растворами с переменным содержанием кислорода и воды в α - и β -гаусманите и названы нами α - и β -гидрогаусманитовыми твердыми растворами. Рентгенограммы этих твердых растворов близки к рентгенограмме гаусманита, что указывает на незначительное изменение параметров последнего при растворении в нем избыточного кислорода и воды.

Образование α -гидрогаусманитовых твердых растворов происходит в природных условиях при окислении некоторых карбонатных руд, причем содержание кислорода в них может доходить до значения, равного двум. На термограммах таких образцов имеются эндотермические эффекты: при $60-170^{\circ}$ удаления абсорбированной, а при 350° прочно связанной воды; разложения α -гаусманитового твердого раствора при $570-620^{\circ}$; превращения образовавшегося α - Mn_2O_4 в β - Mn_2O_4 при $820-890^{\circ}$ и полиморфного превращения β - Mn_2O_4 в γ - Mn_2O_4 при $1170-1190^{\circ}$. На соответствующих кривых состав — температура нет разрыва в ходе кривой: удаление воды и избыточного активного кислорода из α -гаусманитового твердого раствора идет непрерывно.

4. α -Гидрокурнакитовые твердые растворы

Аналогично гаусманиту α -курнакит способен к образованию соединений переменного состава (твердых растворов), заключающих наряду с избытком кислорода по сравнению с составом Mn_2O_3 также и некоторое количество воды.

Они могут быть синтезированы термическим разложением манганита ($MnO \cdot OH$). В природных условиях они образуются при окислении соединений закиси марганца, например углекислого марганца (карбонатных руд). Содержание кислорода и воды в образцах доходит до состава, отвечающего формуле $MnO_{1,94} \cdot 1,23H_2O$.

Эти образцы или рентгеноаморфны или дают небольшое число размытых линий, по своему положению близких к α -курнакиту.

На дифференциальной термограмме образцов α -гидрокурнакитового твердого раствора имеются эндотермические эффекты удаления непрочно связан-

ной воды при 55—165°, непрерывного удаления более прочно связанной воды при 375—450°, удаления избыточного активного кислорода из α -курнакита при 535—600°, разложения α -курнакита при 675—730° и обратимого полиморфного превращения β -гаусманита в γ -гаусманит при 1185—1225°. На соответствующих кривых состав — температура в ходе кривой около 525° имеется разрыв, отвечающий диссоциации α -курнакита с образованием β -гаусманита. До этого разрыва удаление воды и избыточного кислорода из α -курнакита идет непрерывно.

Сопоставление результатов, полученных при изучении продуктов окисления синтетических и природных соединений закиси марганца, показывает, таким образом, что природа процессов и природа образующихся при этом продуктов зависят от условий окисления. С физико-химической точки зрения продукты эти могут быть рассматриваемы как α -гаусманитовые или α -курнакитовые гидратированные твердые растворы, содержащие переменные количества избыточного кислорода, доходящие до значения $x = 2$ в эмпирической формуле $\text{MnO}_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. С. Курнаков. Изв. СФХА, 2, 473 (1924).
2. Н. Мс. Murdie, E. Golovato. J. Res. Nat. Bur. Stand., 41, 589 (1942).
3. А. Е. Фергман. Геохимия, (т. IV) Л., Госхимиздат. 1939.
4. Е. Я. Роде. ЖРФХО, 62, 1419 (1930); Изв. СФХА 41, 318 (1928).
5. Е. Я. Роде. ЖРФХО, 62, 1443, 1453 (1930).
6. Е. Я. Роде — в монографии: Б. П. Кротов, А. А. Подсигник, В. П. Рыловникова и Е. Я. Роде. Железорудные месторождения Алапаевского типа на восточном склоне Среднего Урала и их генезис, т. II, 1936, стр. 173—257.
7. Н. С. Курнаков, Е. Я. Роде. Изв. СФХА, 3, 305 (1926); Собр. избр. работ Н. С. Курнакова, 1, 417 (1938).
8. В. И. Вернадский. Очерки геохимии, 4-ое (2-ое русск.) изд., 1934.
9. Л. Г. Берг, А. В. Николаев, Е. Я. Роде. Термография. М. Изд-во АН СССР, 1944.
10. Б. Ф. Ормонт. ЖФХ, 21, 569 (1947).
11. М. А. Хавчанкян, Б. Ф. Ормонт. ЖФХ, 21, 575 (1947).
12. В. Клемм. Магнетохимия. М., Госхимиздат, 1939, стр. 53.
13. G. Grube, W. Brause. Ber. 60, 2273 (1927).
14. W. Manchof, H. Gall. Ber. 60, 191 (1927).
15. Н. Lux. Z. Naturforsch., 1, 281 (1946).
16. W. Klemm. Angew. Chem., 63, 396 (1951).
17. А. Г. Бетехтин. Зап. Всеросс. минер. об-ва (2), 66, 703 (1937); Тр. Ин-та геол. наук, вып. 30 (1940).
18. А. Г. Бетехтин. Советская геология, 1, 93 (1944).
19. M. Fleischer, W. Richmond. Econom. Geol., 38, 269 (1943); Amer. mineral., 27, 231, 607(1942).
20. J. Meier, R. Kanters. Z. anorg. Chem., 185, 177 (1929).
21. R. Kanters. Untersuchung über die Vorgänge an der Braunsteinelektrode im Galvanischen Elemente. Dissert. Breslau, 1930.
22. C. Drottschmann. Chem. Ztg., 56, 234 (1932).
23. W. Franke, A. Freitag. Z. anorg. Chem., 215, 105 (1933).
24. А. М. Занько. В. Ф. Стефановский. ЖОХ, 4, 404 (1934); ЖПХ, 9, 2192 (1936).
25. Э. И. Эрнстасви, Д. Н. Барнабшвили. Тр. Тбилисск. хим. ин-та, 5, 9 (1942).
26. А. В. Зверев, В. З. Митрофанова. Материалы лабораторий геологических управлений. Бюллетень, 5 (29), 18 (1945).
27. А. К. Лаврухина. Журн. анал. химии, 4, 40 (1949).
28. W. Fuße. Nature, 164, 790 (1949).
29. И. М. Кольтгоф, Е. Б. Сендэл. Количественный анализ. М., ГОНТИ, 1938, стр. 332.

30. Rupp. Z. anal. Chem., 57, 226 (1918).
31. В. С. Сырокомский. Методы анализа железных и марганцовых руд. Спердловск — М. Metallurgizdat, 1941.
32. P. Sakka, N. Dhar. Z. anorg. Chem., 121, 135 (1922).
33. Е. Я. Роде, Т. В. Роде—в монографии: Л. Г. Берг, А. В. Николаев, Е. Я. Роде. Термография. М., Изд-во АН СССР, 1944.
34. Е. Я. Роде, Т. В. Роде. Физико-химическое изучение марганцовых минералов и руд. М., Изд-во АН СССР, 1937.
35. M. Le Blanc, G. Wehner. Z. phys. Chem., (A), 168, 59 (1934).
36. Вагоні. Gazz. chim. ital., 70, 478 (1940).
37. T. E. Moore, M. Ellis, P. Selwood. J. Am. Chem. Soc., 72, 856 (1950).
38. C. Holtermann. Ann. chim., 14, 121 (1940).
39. V. Montoro. Gazz. chim. ital., 70, 145, 150 (1940).
40. Gmelin-Kraut. Handbuch der anorganische Chemie, 7 Aufl., B. III, Abt. 2. Heidelberg, 1908.
41. J. Mellor. A comprehensive treatise on inorganic and theoretical Chemistry, v. 12, 139. Longmans, Green & Co. New York.
42. Козлов, Вольфсон. ЖХП. 11, 1167 (1935).
43. C. Wright, A. Menke. J. Chem. Soc., 37, 28 (1880).
44. F. Glaser. Z. anorg. Chem., 36, 1 (1903).
45. H. Ulich, Siemonsen. Arch. Eisenhüttenw., 14, 27 (1940); H. Ulich. Z. Elektrochem., 45, 521 (1939).
46. S. Aoyama, Y. Oka. Sci. Rep. Tōhoku Imp. Univ., 22, 824 (1933).
47. K. Honda, T. Sone. Sci. Rep. Tōhoku Imp. Univ., 3, 139 (1914).
48. M. Le Blanc, E. Möbius. Z. phys. Chem., (A), 152, 151 (1929), В. Prakasch. J. Chem. Soc., 1433 (1939).
49. И. Д. Данков, Д. В. Игнатов. Изв. АН СССР. ОХН, 234, 1949.
50. C. Wagner, K. Grunewald. Z. phys. Chem., (B), 40, 455 (1938).
51. G. Aminoff. Geol. För. Förn., 40, 535 (1918); 41, 407, 473 (1919); 43, 389 (1921); Z. Kryst. 56, 127, 128 (1921); Neues Jahrb. Mineral., 11, 130, 145 (1921).
52. G. Natta, Passerini. Gazz. chim. ital., 58, 344, 597 (1928).
53. A. Schulten, C. R., 105, 1265 (1887).
54. A. Simon, Fröhlich. Z. anorg. Chem., 232, 369 (1937).
55. Е. Я. Ярилова. Тр. Почвенного института им. В. В. Докучаева и Нижневолгопроекта Наркомзема СССР, 24, 309 (1940).
56. W. Feitknecht, W. Marti. Helv. Chim. Acta. 28, 129, 149 (1945).
57. A. Simon. Z. anorg. Chem., 232, 369 (1937).
58. Д. П. Григорьев. Зап. Всеросс. минер. об-ва, 63, 67 (1934).
59. A. Simon, F. Feher. Z. Elektrochem., 38, 137 (1932).
60. A. Nichols, J. Walton. J. Am. Chem. Soc., 64, 1866 (1942); см. также P. Fireman. J. Am. Chem. Soc., 67, 1447 (1945).
61. G. Aminoff. Z. Kryst., 64, 475 (1926).
62. Doelter. Handbuch der Mineralchemie. III, 2, 854, 863.
63. R. Meyer, K. Rötgers. Z. phys. Chem., 67, 572 (1909).
64. H. Saito. Sci. Rep. Tōhoku Imp. Univ. (1), 16, 48 (1927); J. Fraser, C. Greider. J. Phys. Chem., 29, 1099 (1925).
65. F. Krüll. Chemie der Erde. 7, 473 (1932).
66. P. Groth. Chemische Krystallographie. 1, 115 (1906); 2, 307 (1908), Leipzig.
67. Тредвелл-Голл. Курс аналитической химии. Изд. 1933 г. (русское).
68. O. Christensen. J. prakt. Chem., (2), 28, 4 (1885); Oefvers Vid. Selsk. Förh., 94 (1896); Z. anorg. Chem., 24, 203 (1900); 27, 321 (1901).
69. J. Meyer, R. Kanters. Z. anorg. Chem., 185, 172, 177 (1930).
70. В. И. Вернадский и С. М. Курбатов. Земные спликаты, алюмоспликаты и их аналоги. М., ОНТИ, 1937, стр. 367.
71. E. Verwey, J. de Boer. Rec. trav. chim., 55, 531 (1936).

72. В. Соболев. Изв. АН СССР, серия геол., № 5, 69 (1944).
73. А. Г. Бетехтин. Минералогия, М., Госгеолгиздат, 1950.
74. К. Krishnan, S. Vanerjee. Nature, 142, 1717 (1938); Trans. Farad. Soc., 35, 385 (1939).
75. Х. С. Никогосян. Изв. Гл. геол.-развед. управ. 50, 1 (1931).
76. J. Kulpr, J. Pergetti. Mineral. Mag., 29, 239 (1950).
77. S. Pavlovitch. Congr. Soc. Sav. Journ. officiel 3, 1934; Rev. geol., 15, 4; С. А. 29, 4698; С. г. 200, 71 (1935).
78. В. Эйтель. Физическая химия силикатов. М., ОНТИ, 1936, стр. 276.
79. В. М. Какабадзе. Журн. прикл. химии, 20, 670 (1947).
80. Е. Я. Роде В. Г. Кузнецов, В. П. Васильева, З. С. Голотлева. Изв. СФХА, 19, 264 (1949).
81. А. Киселев. Бер., 59, 1419 (1926).
82. W. Albrecht. Z. anorg. Chem., 259, 291 (1949).
83. Е. Я. Роде. Изв. СФХА, 19, 58 (1949).
84. Е. Я. Роде. Труды четвертого совещания по эксперим. минерал. и петрогр., вып. 1, 95, Изд. АН СССР, 1951.
85. Е. Я. Роде. Труды четвертого совещания по эксперим. минерал. и петрогр., вып. 1, 106, Изд. АН СССР, 1951.
86. P. Dubois. Ann. Chim. Phys., 5, 411 (1936).
87. M. Bertrand. Rev. gen. Chim., 205 (1905).
88. W. Zachariassen. Z. Kryst., 67, 455 (1928).
89. L. Pauling, M. Shappel. Z. Kryst., 75, 128 (1930).
90. B. Mason. Geol. Fören. Förh. (Stockholm), 65, 97 (1943); С. А. 38, 349.
91. P. Wretblad. Z. anorg. Chem., 189, 329 (1930).
92. S. Bhatnager, A. Cameron, E. Harbard, P. Karur, A. King, B. Prakash. J. Chem. Soc. (London), 1433 (1939).
93. N. Morita. Bull. Soc. Chem. Japan, 14, 520 (1939); 15, 1 (1940); N. Morita, H. Tanaka, T. Titani. Bull. Soc. Chem. Japan, 14, 9 (1939).
94. И. С. Морозов, В. Г. Кузнецов. Изв. АН СССР, ОХН, 343 (1949).
95. G. Switzer. Amer. Mineral., 23, 649 (1938).
96. C. Rammelsberg. Pogg. Ann., 124, 517 (1865).
97. C. Rammelsberg. Sitzber. Akad. Berl., 1, 97 (1885).
98. A. Gorgeu. Bull. Soc. min., 16, 146 (1893).
99. L. Fermor. Mem. Geol. Surv. India, 37, 52 (1909); Z. Kryst., 50, 272 (1912).
100. J. Orsel, S. Pavlovitch. С. г., 187, 1295 (1928); 192, 1400 (1931); Bull. Soc. Franc. Miner., 54, 108 (1932).
101. S. Pavlovitch. С. Р., 192, 1400 (1931).
102. G. Aminoff. Kungl. Svenska Vetensk. saked. Handl., (3), 9, 14 (1931); Z. Kryst., Ergänzungsband II, Strukturbericht, B. II, Heft 3, 1928—1932, p. 316.
103. Г. М. Попов. Изв. Всесоюзн. геол.-развед. упр., 51, 325 (1932).
104. К. Krishnan, S. Vanerjee. Z. Kryst., 101, 507 (1939).
105. А. Г. Бетехтин. Сб. «Вопросы минералогии, геохимии и петрографии», посвящ. памяти А. Е. Ферсмана. Изд-во АН СССР, 1946.
106. Л. Г. Берг. Зав. лаб., стр. 1171 (1948).
107. Wilborn. Farb. Z., 31, 338 (1925).
108. A. Gorgeu. С. г., 87, 177 (1877); 108, 948, 1006 (1889); Bull. Soc. Chim., (3), 3, 401, 606, 781 (1890); (3), 4, 16 (1890).
109. J. Meyer. Z. anorg. Chem., 81, 385 (1913).
110. J. Meyer, W. Gulbins. Z. anorg. Chem., 155, 66 (1926).
111. J. Meyer, R. Nerlich. Z. anorg. Chem., 116, 117 (1921).
112. J. Meyer, W. Schramm. Z. anorg. Chem., 123, 56 (1922); 132, 226 (1924); 157, 190 (1926).
113. D. Köszegi. Z. anal. Chem., 68, 346 (1931).
114. J. Herman, O. Lievin. С. Р., 200, 1474 (1935).

115. С. Т. Орловский. ЖРФХО, 11, ч. хим., вып. 7 (1920).
116. В. Франке. J. prakt. Chem., 36, 451, 463 (1887).
117. M. Sem. Über die Elektrooxydation von Manganosalzen in sauren Lösungen und einige dabei erhaltene Verbindungen. Darmstadt, 1914. Z. Elektrochem., 21, 426 (1915); 23, 98 (1917).
118. J. Meyer. Z. Elektrochem., 22, 201 (1916).
119. G. Grube, K. Huberich. Z. Elektrochem., 29, 8 (1923).
120. G. Grube, M. Staesche. Z. Elektrochem., 31, 362 (1925).
121. P. Mann, J. Qastel. Nature, 158, 154 (1946).
122. А. П. Виноградов. Геохимия редких и рассеянных химических элементов в почвах. Изд-во АН СССР, 1950, стр. 165.
123. M. Blumer. Helv. chim. Acta, 33, 1568 (1950).
124. В. И. Грязнов. Изв. АН СССР, сер. геол., № 2, 97 (1950).
125. W. Soblentz. Jahrb. f. Radioaktivität u. Elektron., 3, 397 (1907); С. 1, 604 (1907).
126. A. Ferrarì, A. Scherillo. Z. Kryst., 78, 496 (1931).
127. J. Garrido. C. r., 200, 69 (1935); Bull. soc. Franc. mineral., 58, 224 (1935).
128. M. Buerger. Z. Kryst. 95, 163 (1936).
129. H. Wilson, J. Bremmer. Quarterly Reviews, 2, 1 (1948).
130. E. Williams. Phys. Rev., (2), 28, 167 (1926).
131. J. Grüner. Amer. Mineral., 32, 654 (1947).
132. R. Collin, Wm. Lipscomb. Acta Cryst., 2, 104 (1949).
133. Н. С. Курнаков. Зап. Росс. минер. об-ва, 1, 576 (1928).
134. В. Г. Кузнецов. Научно-исследовательские работы химических институтов и лабораторий АН СССР за 1941—1943 гг. Изд-во АН СССР, 1945, стр. 51.
135. П. Ф. Андрущенко. Изв. АН СССР, сер. геол., 139 (1950).
136. Ф. И. Вассин—см. А. К. Фреберг. ДАН СССР, 28, 90 (1940).
137. Д. С. Белякни К. М. Феодотьев. ДАН СССР, 65, 357 (1949).
138. M. Geloso, см. P. Pascal. Traité de Chimie minerale, IX, 445 (1933).
139. R. Remy-Genneté. Bull. soc. chim. France, 958 (1947); 451 (1951).
140. Б. В. Некрасов. Курс общей химии. М., ГОИТИ, 1948, стр. 283.
141. P. Groth, K. Mieleitner. Mineralogische Tabellen, 33 (1921).
142. H. Mc Murdie. Trans. Elektrochem. Soc., 86, 313 (1944).
143. G. Jonker, J. van Santen. Physica, 16, 337 (1950).
144. Ф. Бейльштейн, Л. Явейн. Вер. 12, 1528 (1879).
145. Ф. Я. Аносов, И. И. Глязбург. Тр. Ломоносовск. ин-та АН СССР, 95 (1938).
146. C. Hintze. Handbuch der Mineralogie, 1, 2, 1724 (1915).
147. R. Koeschlin. Cbl. f. Miner., (A), 108 (1932).
148. A. John. Phys. Rev., 21, 389 (1923).
149. A. Ferrarì. Atti Reale Accad. Naz. Dei Lincei, 3, 224 (1926).
150. В. И. Михеев, В. Н. Дубинина. Зап. Ленингр. гор. ин-та, 4, вып. 1 (1938), а также вып. 2, 89—90 (1938).
151. P. Selwood, R. Eischens, M. Ellis, K. Wethington. J. Am. Chem. Soc., 71, 3039 (1949).
152. L. Ramsdell. Amer. Mineral., 17, 143 (1932).
153. A. Vuström. Acta Chem. Scand., 3, 163 (1949).
154. А. К. Болдырев. Курс минералогии. Под ред. А. К. Болдырева, Н. К. Раумовского. 1936, стр. 322.
155. Ю. В. Клименко, А. П. Квасков. Химическое обогащение марганцовых руд. М., Металлургиздат, 1943, стр. 54.
156. Е. Нацвлишвили. Тр. Тбилиск. хим. ин-та, 2, 183 (1937).
157. A. Kauffman, E. Don Dilling. Econom. Geol., 45, 222 (1950).
158. P. Delano. Ind. Eng. Chem., 42, 523 (1950).
159. G. Vaux. Mineral. Mag., 24, 521 (1937).
160. H. Strunz. Naturwissenschaften, 31, 89 (1943).

161. J. Dupouey. C. r., 208, 1018 (1939).
162. А. Кобахпдзе, Т. Амбокадзе. Тр. Тбилисск. хим. ин-та, 2, 124 (1937).
163. G. Tashman. A. Swozyukin. Z. anorg. Chem., 170, 62 (1928); W. Baukloh. O. Ziebel. Z. anorg. Chem., 233, 424 (1937).
164. S. Poroff, J. Riddick. J. Am. Chem. Soc., 52, 2624 (1930).
165. Я. Е. Сеферович. Изучение некоторых физико-химических условий совместного получения нитратов марганца и кальция. Диссертация, 1944.
166. H. Hofman, W. Wanjukow. Trans. Am. Inst. Min. a. Met. Eng., 63, 523 (1912).
167. Е. Р. Нацвлишвили. Тр. Тбилисск. хим. ин-та, 4, 67, 1942 (1941); Л. В. Рехенберг, Е. Р. Нацвлишвили, там же, 4, 75, 1942 (1941).
168. Л. Н. Каштанов, О. Н. Олещук. ЖОХ, 8, (70), 341 (1938).
169. Е. и В. Клименко. ЖРФХО, 27, 189 (1895); 29, 478 (1896).
170. G. von Knorre. Z. angew. Chem., 14, 581 (1899); 14, 1149 (1901).
171. В. Ильинский, Н. Лалин. Журн. прикл. химии, 4, 6 (1931)
172. A. Sorge. Ann. Chim. Phys., (3), 66, 153 (1862); C. r. 110, 958, 1134 (1890).
173. Merrill, Scalone. J. Am. Chem. Soc., 43, 1988 (1921).
174. Whitsel, Frazer. J. Am. Chem. Soc., 45, 2841 (1923).
175. С. С. Марков. Сб. статей к двадцатилетию Гос. ин-та прикл. химии, 1919—1939. 1939, стр. 74.
176. С. А. Зарецкий. Сб. статей к двадцатилетию Гос. ин-та прикл. химии, 1919—1939. 1939, стр. 174—190.
177. Р. И. Агладзе. Бюлл. Всесоюз. хим. об-ва, № 5, 41 (1940); № 5, 29 (1941); Металлург., № 9 (1939).
178. Е. В. Алексеевский. Активная двуокись марганца. Л., Химтеорет, 1937.
179. Wilke, Kuhn. Z. phys. Chem., 313 (1924).
180. Delwaulle. C. r., 192, 1736 (1931).
181. Gögger. Chem. Ztg., 18, 743 (1893).
182. Ф. Ю. Рачинский — в книге: Е. В. Алексеевский и др. Активная двуокись марганца. Химтеорет. Л., 1937 г.
183. С. В. Горбачев, Е. Е. Шпитальский. ЖОХ, 10, 1961 (1940).
184. Е. Френу. C. r., 82, 475, 1213 (1876).
185. C. Druker, R. Hüttner. Z. phys. Chem., 131, 237 (1927).
186. Guyard. Chem. News, 8, 292 (1863); Bull. Soc. chim., 1, 89 (1864).
187. S. Jatkar, V. Mainkar. J. Indian Chem. Soc., 28, 497 (1951).
188. M. Geloso. Bull. Soc. chim., 37, 641 (1925); Ann. Chim. (10), 6, 352 (1926); (10); 7, 113 (1927).
189. J. van Bemmel. J. pr. Chem., (2), 23, 324, 379 (1881).
190. С. Липатов. Koll. Z., 39, 127 (1926).
191. Ghosh. J. Chem. Soc., 2605 (1926).
192. В. Г. Хлопкин. Z. anorg. Chem., 149, 157 (1926).
193. L. Lévy. Ann. chim., (10), 15, 85 (1931); C. r. 192, 1736 (1931).
194. Павлов. Koll. Z., 35, 376 (1924).
195. W. Biltz, O. Rahlfs. Nachr. Ges. Wiss., Göttingen, Math.-phys. Kl., 2, 189 (1930); C. I., 45 (1931).
196. А. Пилков. ЖОХ, 4, 589 (1931); J. chim. phys., 29, 430 (1932).
197. J. Tillmans, O. Heubler. Z. Unters. Nahr. un. Genuss, 27, 263 (1914).
198. J. Tillmans, P. Hirsch, H. Grohmann. Gas. u. Wasserfach., 70, 25 (1927); 71, 481, 515 (1928).
199. A. Travers, A. Barbin. Bull. Soc. Chim. France, Memoirs, (5), 6, 603 (1939).
200. C. Drucker, Finkelstein. Elemente u. Akkumulatoren. Leipzig, 1932.
201. C. Droschmann. Chem. Ztg., 59, 881 (1935).
202. J. Amiel, J. Brenet, G. Rodier. C. r., 227, 60 (1948).

203. J. Brenet. C. r., 227, 1036 (1948).
204. M. Blumenthal. Bull. Soc. chim. France, (A), 53—54, 1418 (1933).
205. K. Kelley, G. Moore. J. Am. Chem. Soc., 65, 782 (1943).
206. O. Glemser. Ber., 72, 1879 (1939).
207. F. Schossberger. Batterien, 9, 17—20, 33—35 (1940); Phys. Ber., 22, 1340 (1941); C. A. 37, 1316 (1943).
208. W. Cole, A. Wadsley, A. Walkley. Trans. Electrochem. Soc., 92, 133 (1947).
209. Е. В. Алексеевский, К. В. Фрид. ЖОХ, 15, 3 (1945).
210. А. И. Заславский, М. К. Мельникова, Ю. Д. Кондрашев. Сборник рефератов научно-исследовательских работ ГИПХ за 1945 г. Л., 1946, стр. 35.
211. А. И. Заславский, М. К. Мельникова, Ю. Д. Кондрашев. Труды научно-исследовательских институтов Мин. хим. пром. СССР. Госхимпатат, 1947, стр. 143.
212. Ю. Д. Кондрашев, А. И. Заславский. Изв. АН СССР, серия физ., 15, 179 (1951); Ю. Д. Кондрашев. Структура модификаций двуокиси марганца. Автореферат диссертации. ГИПХ, 1949.
213. J. Tauber — см. W. Cole, A. Wadsley, A. Walkley. Trans. Electrochem. Soc., 92, 133 (1947).
214. Е. Я. Роде, В. Г. Кузнецов. Научно-исследовательские работы химических институтов и лабораторий Академии Наук СССР за 1941—1943 гг. М., Изд-во АН СССР, 1945, стр. 51 и 55.
215. Н. С. Курнаков, Н. И. Подкопаев. Горный журнал, 3, 359 (1903); Н. С. Курнаков. Собр. избр. работ, I, 163 (1938).
216. G. Grube, H. Metzger. Z. Electrochem., 29, 17 (1923).
217. Stingl, Morawski. J. pr. Chem., (2), 18, 93 (1878).
218. Rousseau. C. r., 113, 653 (1891); 114, 72 (1892).
219. A. Cocosinschy. Z. anorg. Chem., 186, 176 (1930); 189, 283 (1930).
220. А. Г. Евдокимов, М. В. Богданович, А. А. Зуев. Природа, 33, 53 (1945).
221. H. Samson, A. Wadsley. Amer. Mineral. 33, 695 (1948).
222. A. Wadsley. J. Am. Chem. Soc., 72, 1781 (1950); Amer. Mineral., 35, 485 (1950).
223. L. Copeland, F. Griffith, C. Schertzing. Trans. Electrochem. Soc., 92, 127 (1947).
224. J. Grüner. Amer. Mineral., 28, 497 (1943).
225. A. Mathiesen, A. Wadsley. Amer. Mineral., 35, 99 (1950).
226. P. Jordin. Helv. chim. Acta, 34, 699 (1951).
227. A. Byström, A. M. Byström. Acta Crystallogr., 3, 146 (1950); Nature, 164, 1128 (1949).
228. Just, Kauko. Z. phys. Chem., 76, 601 (1911). F. Fouinat. C. r., 228, 1593 (1949).
229. J. Cowley, A. Walkley. Nature, 161, 173 (1948).
230. С. С. Марков, Е. А. Кремлева. Труды научно-исслед. ин-тов Мин. хим. пром. СССР, 1947, стр. 147.
231. J. Vernal. Trans. Farad. Soc., 34, 834, 1083 (1938).
232. В. И. Лебедев. Вестник Ленингр. ун-та. № 11, 46 (1948).
233. A. M. C. Sansé. Trans. Farad. Soc. 2, 188 (1925).
234. A. Simon, F. Feher. Koll. Z., 54, 49 (1931).
235. П. Т. Данильченко. Коллоидные гидраты. Диссертация. Симферополь, 1939.
236. O. Glemser. Z. Elektrochem., 45, 820 (1939).
237. F. Cornu. Koll. Z., 4, Heft 6 (1909).
238. W. Giauque. J. Am. chem. Soc., 71, 3192 (1949).
239. Г. Гюттиг. Природа, 24, 9 (1935).

240. В. А. Киреев. Изв. СФХА, 19, 134 (1949).
241. Я. И. Герасимов, Т. Н. Резухина. Вестник Моск. ун-та, № 6, (1949): № 9, 77 (1949).
242. H. Siemonsen. Z. Elektrochem., 45, 637 (1939).
243. С. А. Щукарев. Уч. зап. Леннигр. Гос. ун-та, серия хим., вып. 7, 197 (1945).
244. R. Meuer, K. Rötgers. Z. anorg. Chem., 57, 104 (1908).
245. P. Askenasy, S. Kłopowsky. Z. Elektrochem., 16, 107 (1910).
246. O. Sackur, F. Bahg. Z. anorg. Chem., 73, 101 (1911).
247. F. Küll. Z. anorg. Chem., 208, 134 (1932).
248. М. Чплашвили. Тр. Тбилиск. хим. ин-та, 2, 135 (1937).
249. А. Ф. Капустинский, К. Баюшквина. ЖФХ, 11, 77 (1938).
250. Е. П. Татиевская, Г. И. Чуфаров, В. К. Антонов. Изв. АН СССР, ОТН, № 3, 371 (1948).
251. Z. Herrmann, S. Slonim. Monatsch., 70, 84 (1937).
252. G. Hüttig, M. Levinter. Z. anorg. Chem., 141, 1034 (1928).
253. W. Biltz. Z. phys. Chem., 67, 572 (1909).
254. А. Ф. Капустинский. Термодинамика химических реакций и ее применение в неорганической технологии. ОНТИ, М.—Л., 1936.
255. A. Simon, Thaler. Z. anorg. Chem., 162, 275 (1927).
256. C. Maier. United States Bureau of Mines. Information Circular 6769, part II. chapter 5, 99 (1934).
257. R. Roth, Müller. Z. anorg. Chem., 42, 938 (1929).
258. H. von Jüptner. Beitrag zur Théorie der Eisenhüttenprozesse. Stuttgart, 8, 1907.
259. H. Styrli. J. Iron Steel Inst., 108, 189 (1923).
260. Г. Шенк. Физико-химия металлургических процессов, ч. 1, М., ОНТИ, 1935.
261. J. Chipman. Trans. Am. Soc. for Metals, May 1934. Реферат «Домез». № 6 (1935).
262. М. И. Кочнев. Журн. прикл. химии, 21, 1210 (1948).
263. А. К. Болдырев. Курс описательной минералогии, вып. II, 1928, стр. 112.
264. М. Н. Годлевский — в «Курсе минералогии» коллектива авторов под ред. А. К. Болдырева, Н. К. Разумовского, 1936, стр. 324.
265. L. Ramsdell. Amer. Mineral., 27, 611 (1942).
266. В. И. Кармазин. Изв. АН СССР, сер. геол., № 4, 158 (1950).
267. Д. С. Белянкин, В. В. Лапин. Зап. Всерос. минер. об-ва, 72, 161 (1943).
268. М. М. Уманский, в статье Д. С. Белянкина и В. В. Лапина. Зап. Всерос. минер. об-ва, 72, 163 (1943).

ОГЛАВЛЕНИЕ

	Стр.
<i>Предисловие</i>	3
<i>I. Методы исследования физико-химического анализа</i>	7
<i>II. Основные кислородные соединения марганца</i>	12
1. Краткий обзор кислородных соединений марганца	12
2. Аналитическое определение различных окислов марганца при их совместном присутствии	14
3. Термический анализ основных кислородных соединений марганца	17
<i>III. Закись марганца, ее получение и свойства</i>	19
А. Общий обзор	19
1. Искусственное получение	19
2. Физико-химические свойства	20
Б. Экспериментальная часть	23
1. Термический анализ углекислой и щавелевокислой солей закиси марганца	23
2. Термический анализ на воздухе закиси марганца и продуктов ее окисления	25
3. Термический анализ в вакууме продуктов окисления закиси марганца	27
В. Выводы	33
<i>IV. Гидрат закиси марганца</i>	34
А. Общий обзор	34
Б. Экспериментальная часть	36
В. Выводы	40
<i>V. Гаусманит</i>	41
А. Общий обзор	41
1. Искусственное получение	41
2. Строение гаусманита	42
Б. Экспериментальная часть	44
В. Выводы	49
<i>VI. Гидрогаусманит</i>	51
А. Общий обзор	51
Б. Экспериментальная часть	52
1. Синтез препаратов и термический анализ в вакууме	52
2. Термический анализ препаратов на воздухе	58
В. Выводы	60
<i>VII. Трехокись марганца — курнакит</i>	61
А. Общий обзор	61
1. β -Курнакит — β -модификация Mn_2O_3	61
2. α -Курнакит — α -модификация Mn_2O_3	63
Б. Экспериментальная часть	65
1. β -Курнакит — β -модификация Mn_2O_3	66

2. α -Курнакит — α -модификация Mn_2O_3	70
3. Диаграммы состав — температура	72
В. Выводы	74
<i>VIII. Браунит</i>	75
А. Общий обзор	75
Б. Экспериментальная часть	78
В. Выводы	85
<i>IX. Гидратированная трехокись марганца (гидратированный курнакит)</i>	86
А. Общий обзор	86
1. Синтетическая гидратированная трехокись марганца	86
2. Природный моногидрат трехокси марганца — манганит	91
Б. Экспериментальная часть	93
1. Термический анализ манганитов	94
а) Синтетические манганиты	94
б) Природные манганиты	101
2. Диаграмма состав — температура системы трехокись марганца — вода	113
3. Изотермы диссоциации (кривые время — состав) и диаграммы состав — температура при нагревании манганитов на воздухе	116
4. Диаграмма состав — температура, полученная в особых условиях	118
В. Выводы	122
<i>X. Соединения трехокси марганца (курнакита) с окислами других металлов.</i>	124
<i>XI. Двуокись марганца</i>	126
А. Общий обзор	126
1. Синтетическая безводная двуокись марганца	126
2. Природная двуокись марганца	127
3. Строение двуокси марганца	129
4. Физико-химические свойства двуокси марганца	130
Б. Экспериментальная часть	131
1. Искусственная безводная двуокись марганца. Получение двуокиси и других окислов марганца термическим разложением солей	131
2. Природная двуокись марганца — пиролюзит	135
В. Выводы	136
<i>XII. Гидратированная двуокись марганца</i>	138
А. Общий обзор	138
1. Получение гидратированной двуокиси марганца окислением соединений низшей валентности	138
2. Электролитическое получение двуокиси марганца	140
3. Получение гидратированной двуокиси марганца восстановлением соединений высшей валентности	141
4. Получение гидратированной двуокиси марганца разложением манганатов и перманганатов кислотами	142
5. Другие методы получения гидратированной двуокиси марганца	143
6. Состав и физико-химические свойства гидратированной двуокиси марганца	144
<i>XIII. Различные модификации двуокиси марганца</i>	150
А. Общий обзор	150
Б. Экспериментальная часть	157
1. β -Модификация двуокиси марганца	157
а) Термограммы пиролюзитов и синтетических препаратов β - MnO_2	157
б) Термограммы пиролюзитов, содержащих примеси высших окислов марганца	162
в) Изотермы диссоциации и диаграммы состав — температура чистых пиролюзитов	164
г) Изотермы диссоциации и диаграммы состав — температура пиролюзитов, содержащих высшие окислы марганца	165
д) Определение марганца различной валентности в природных и искусственных образцах двуокиси марганца	173
е) Исследование контактно-изменяемых природных окислов марганца	174
2. γ -Модификация двуокиси марганца	176
В. Выводы	191

<i>XIV. Соединения двуокиси марганца с окислами марганца низшей валентности и окислами других металлов</i>	193
A. Общий обзор	193
1. Полиперманганиты	193
2. Об α -модификации двуокиси марганца	198
B. Экспериментальная часть	201
1. Спятегяцкеле препараты гидратированного криптомелана	201
2. Препараты, получаемые при нагревании криптомеланов с водой	212
3. Препараты, получаемые при обработке криптомеланов кислотами	214
4. Полиперманганиты других металлов (меди, никеля, алюминия и пр.)	218
5. Образование полиперманганитов различных металлов при взаимодействии двуокиси марганца с солями этих металлов	231
6. Соотношения, наблюдаемые между простыми и сложными окислами и гидроксидами марганца	235
B. Выводы	241
<i>XV. О физико-химической природе кислородных соединений марганца, получаемых в результате применения методов синтеза, рекомендуемых в литературе для получения двуокиси марганца</i>	243
A. Общий обзор	243
B. Экспериментальная часть	244
1. Препараты, полученные окислением солей закиси марганца	244
a) Окисление персульфатами	244
б) Окисление перманганатом калия	250
в) Окисление хлорноватокислым калием	255
2. Препараты, полученные из перманганата калия различными методами	255
3. Изотермы и диаграммы состав — температура	266
4. Об условиях образования и о соотношениях между γ - и β -модификациями двуокиси марганца и криптомеланом	268
B. Выводы	270
<i>XVI. О физико-химической природе препаратов, получаемых при обработке β-курнакита серной кислотой</i>	272
A. Общий обзор	272
B. Экспериментальная часть	273
B. Выводы	280
<i>XVII. О природе соды в гидратированной двуокиси марганца и полиперманганитах</i>	281
A. Общий обзор	281
B. Экспериментальная часть	284
B. Выводы	288
<i>XVIII. Термическая диссоциация окислов марганца</i>	289
A. Общий обзор	289
1. Термическая диссоциация различных окислов марганца	290
a) Термическая диссоциация двуокиси марганца	291
б) Термическая диссоциация ζ -курнакита (β - Mn_2O_3)	305
в) Диссоциация гаусманита	305
2. Термохимия и расчет равновесий	306
B. Экспериментальная часть	314
Тензиметрический анализ окислов марганца	314
a) Природный пиролюзит	316
б) β -Модификация двуокиси марганца, полученная термическим разложением азотнокислого марганца	322
в) Электролитическая двуокись марганца	322
г) β -Курнакит, полученный термическим разложением природного пиролюзита	325
B. Выводы	327
<i>XIX. Физико-химический анализ психомеланов различных месторождений</i>	329
A. Общий обзор	329
B. Экспериментальная часть	333
B. Выводы	343

<i>XX. Физико-химический анализ марганцевых руд различных месторождений</i>	345
А. Общий обзор	345
Б. Экспериментальная часть	346
1. Пирролизитовые руды и руды, содержащие примеси γ - MnO_2 , α -курнакита и полиперманганитов	346
2. Контактво-измененные β -курнакитовые руды	357
3. Браунитовые руды	358
4. Руды, образовавшиеся в результате окисления карбонатных руд марганца	358
а) Руды, представляющие собой α -курнакитовые твердые растворы	359
б) Руды, представляющие собой α -гидрогаусманитовые твердые растворы	369
5. Вады	373
В. Выводы	375
 <i>XXI. Классификация кислородных соединений марганца</i>	 377
А. Соединения определенного состава	377
I. Соединения, отвечающие простым окислам и гидроокислам марганца	377
а) Безводные окислы	377
б) Гидраты окислов	380
II. Сложные окислы и гидроокислы, содержащие ионы марганца различной валентности	382
III. Полиокислы и гидрополиокислы, содержащие наряду с марганцем различной валентности посторонние металлы	384
Б. Соединения переменного состава — твердые растворы	384
1. Твердые растворы, образующиеся в результате окисления закиси марганца кислородом воздуха	384
2. Твердые растворы, получающиеся в результате термического разложения двуокиси марганца и манганита ($MnO \cdot OH$)	385
3. α - и β -гидрогаусманитовые твердые растворы	386
4. α -Гидрокурнакитовые твердые растворы	386
Литература	388

*Печатается по постановлению
Редакционно-издательского совета
Академии Наук СССР*

•

Редактор издательства *М. П. Евдокимов*
Технический редактор *А. А. Киселева*
Корректор *А. В. Ключарев*

•

РИСО АН СССР № 4663. Т-08786. Издат. № 3143.
Тип. заказ № 541. Подп. и печ. 24-XI 1952 г.
Формат бум. 70 x 108^{1/16}. Бум. л. 12,5
Печ. л. 34,25. Уч.-издат. 34,5
Тираж 2000.

Цена по прейскуранту 1952 г. 25 руб.
2-я тип. Издательства Академии Наук СССР
Москва, Шубинский пер., д. 10