

ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЕ ПОЛУЧЕНИЕ АМАЛЬГАМЫ МАРГАНЦА

Р. И. Агладзе и Н. С. Федорова

Кафедра технологий электрохимических производств Московского химико-технологического института им. Д. И. Менделеева

За последнее время как у нас в СССР [1], так и за границей, особенно в США [2], проводится много работ по получению металлического марганца электролитическим путем. В виду большой электронегативности марганца катодное отложение его связано с большими затруднениями. Большая химическая активность металлического марганца, его склонность к быстрому окислению сильно затрудняют изучение электрохимических процессов на катоде. С этой точки зрения большой интерес представляет исследование поведения марганца по отношению к жидкому ртутному катоду.

Смешав амальгаму натрия с концентрированным раствором хлористого марганца, Bottger [3] впервые получил амальгаму марганца. Аналогичным путем получили амальгаму марганца Giels [4] и Schumann [5]. Следует отметить, что при действии раствора сернокислого марганца на амальгаму натрия Bottger [6] вместо амальгамы марганца получил окись марганца. Moissan [7] и Ramsay [8] получали амальгаму марганца электролизом раствора хлористого марганца на ртутном катоде. Guntz [9], получив амальгаму таким же путем, сушил ее, а затем отжимал через замшу под прессом. Он указал, что перегонкой при 200° отжатой амальгамы получается очень активный марганец. Если этот марганец нагреть в струе СО до 400°, то он раскалывается и затем горит.

Prelinger [10] получил амальгаму в ванне с диафрагмой. Амальгама подвергалась тем же операциям, что и у Guntz. Образец выдерживался под давлением 200 кг/см². После отжатия был получен твердый комок с уд. весом 12.828. Анализ показал содержание в нем 9.883% Mn. Считали, что эта амальгама отвечает химическому соединению Mn₂Hg₅. По указаниям Prelinger, при нагревании с азотом полученная им амальгама образовывала соединение Mn₅N₂, а с аммиаком Mn₃N₂.

Kun [11] подвергал электролизу разбавленный раствор MnCl₂ с анодом из платино-родиевой проволоки и со ртутным катодом. На неопубликованную работу Жемчужного ссылается Погорин [12]. Жемчужный проводил электролиз насыщенного водного раствора MnSO₄. Полученный на ртутном катоде продукт после отжатия рукой содержал 60% Mn; после прессования под давлением 2030 кг/см² — 9.10% Mn; применением давления в 16 000 кг/см² был получен продукт с содержанием 10.28% Mn.

Campbell [13] указывает, что потенциал выделения марганца на ртутном катоде остается постоянным и равен примерно — 0.631 V. Однако катод со временем теряет свою гомогенность. При высоком содержании марганца наблюдалось выделение твердых соединений марганца со ртутью. Жидкая фаза, отфильтрованная от твердой, содержала 0.0038% Mn. Campbell предполагает, что постоянство потенциала выделения относится к постоянству жидкой фазы на катоде.

Brezina [14] нашел, что потенциал выделения марганца из молярных растворов на капельном ртутном электроде равен — 1.326 V по отношению к потенциалу нормального каломельного электрода.

Получением амальгамы марганца с целью определения нормального потенциала занимались Nemann [15] и Royce и Kohlenberg [16]. В более поздней своей работе Royce и Kohlenberg [17] отжимали полученную электролизом амальгаму от избыточной ртути под большим давлением. Выяснилось, что после некоторого предела увеличение давления не влияет на процент содержания марганца в амальгаме. Они предполагают наличие двух химических соединений Mn₂Hg₅ и MnHg. Irvin и Russel [18] определяли растворимость металлов в ртути. Они считают возможным содержание в жидкой фазе максимум 0.0010% Mn. Russel, Evans и Rowell [19], приготавливая электролитическим путем амальгаму марганца, установили последовательность удаления различных металлов из амальгамы.

Звенигородская [20] пыталась выяснить возможность количественного отделения марганца при помощи ртутного катода от металлов, вообще не образующих амальгамы. Хлопин [21] пришел к выводу, что абсолютного высаживания марганца при помощи ртутного катода из водных растворов не достигается, однако он же указывает, что количество марганца, остающегося в растворе, значительно можно сократить добавлением H₃PO₃ и Na₃PO₄.

Получением амальгамы марганца занимались также Bates и Gay [22,23]. В первой работе были изучены магнитные свойства, а во второй — электропроводность амальгамы марганца.

Влияние различных факторов на процесс выделения марганца на ртути

Марганец находится в ряду напряжений между цинком и алюминием, а цинк, как известно, последний металл, который без особых затруднений можно выделить электролизом из кислых водных растворов. Что касается марганца, то выделение его из водных растворов на твердом катоде в определенных условиях возможно, но это всегда сопряжено с одновременным выделением водорода [24].

На ртутном катоде процесс выделения марганца значительно облегчен двумя существенными факторами: во-первых, перенапряжение водорода на ртути очень велико, а во-вторых, выделение марганца должно происходить без перенапряжения, связанного с построением кристаллической решетки, так как металл, выделяясь, растворяется в ртути.

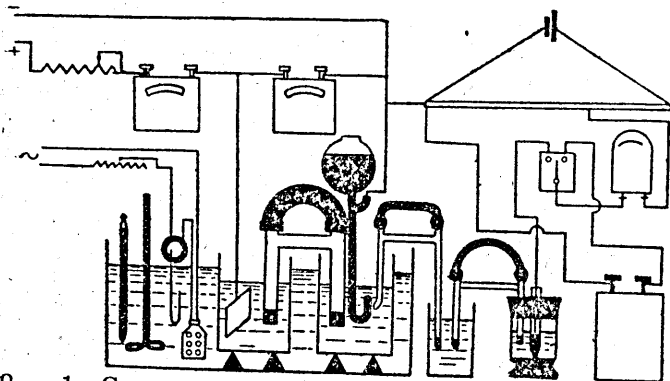


Рис. 1. Схема установки для снятия поляризационных кривых.

Для того чтобы выяснить поведение марганца по отношению к ртутному катоду, были сняты поляризационные кривые при разных условиях электролиза. Эти кривые позволили судить о влиянии плотности тока и различных факторов на процесс выделения марганца. Одновременно снимались кривые зависимости силы тока от напряжения. Они также помогли до некоторой степени разобраться в вопросах, касающихся влияния отдельных факторов на характер процесса.

Поляризационные кривые снимались на установке, собранной по обычной схеме Поггендорфа. Схема установки представлена на рис. 1. Электролиз проводился в двух стаканах, один из которых служил анодным, а другой катодным пространством. Стаканы соединялись ключом достаточно большого диаметра (1,5 см) с тем, чтобы сопротивление ключа было возможно меньшим. Этот ключ наполнялся насыщенным раствором того электролита, с которым проводились измерения.

Необходимость разделения анодного и катодного пространств была вызвана тем, что при электролизе на аноде происходит образование двуокиси марганца и кислоты. Двуокись марганца пристает к аноду, а чаще находится во взмученном состоянии в электролите. Кислота образуется в значительных количествах, и следовательно, меняет условия электролиза.

В качестве катода служила ртуть, поверхность которой все время обновлялась, — капельный электрод. Ток к капельному электроду подводился при помощи платиновой проволоки, впаянной сбоку. Анодом при сернокислом электролите служил свинец, при хлористом — графит. Измерялась электродвижущая сила цепи, которая состояла из ртутного капельного электрода насыщенного каломельного полуэлемента.

Ртуть, которая служила катодом, предварительно перегонялась под вакуумом, затем промывалась 8% азотной кислотой и дистиллированной водой. Соли марганца марки ЧДА дополнительно очищались еще от никеля и кобальта путем осаждения последних в виде сульфидов. Концентрация раствора марганца определялась по способу Фольгарда. Кислотность раствора определялась при помощи хингидронного и стеклянного электродов.

Следует отметить, что потенциал при помощи капельного электрода нами измерялся спустя определенное время после отрыва капли ртути с поверхности электрода. Благодаря большому поверхностному натяжению ртути перед отрывом принимала сферическую поверхность, в виду чего при расчете плотности тока мы исходили из предположения, что поверхность капельного электрода равна удвоенному сечению спускового отверстия электрода. Это допущение является в значительной мере произвольным, однако оно может дать неточность только для абсолютных значений плотностей тока; что же касается интересующих нас относительных сдвигов значений плотностей тока, то, так как эти сдвиги зависят не от абсолютных, а от относительных значений плотностей тока, — они при данной методике получаются вполне точными.

Влияние кислотности электролита

Серия кривых, позволяющих судить о влиянии кислотности электролита, показана на рис. 2 и 3.

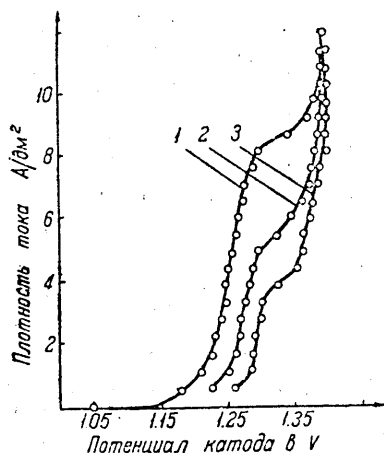


Рис. 2. Влияние pH электролита на ход поляризационных кривых. Раствор MnSO_4 .
1—pH = 4.1; 2—pH = 6.7; 3—pH = 8.0.

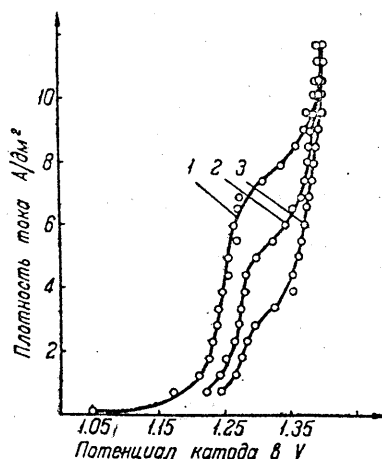


Рис. 3. Влияние pH электролита на ход поляризационных кривых. Раствор MnCl_2 .
1—pH = 4.1; 2—pH = 6.9; 3—pH = 8.0.

В случае наличия двух электроотрицательных металлов, потенциалы выделения которых отличаются друг от друга на некоторую величину, поляризационные кривые имеют вид, показанный на рис. 4. В нашем случае каждая из кривых состоит из двух ветвей. Нижняя ветвь соответствует выделению водорода, а ветвь после перегиба — совместному выделению марганца и водорода. Эта вторая часть кривой делится на две части — на горизонтальную, соответствующую скачку от потенциала выделения водорода к потенциалу выделения марганца, и вертикальную. Скачок потенциала располагается выше или ниже, в зависимости от кислотности раствора. Кривые, полученные при разных кон-

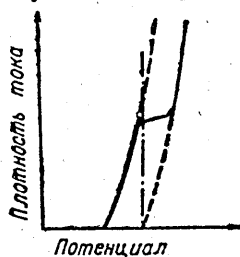


Рис. 4. Поляризационная кривая при выделении на катоде двух металлов.

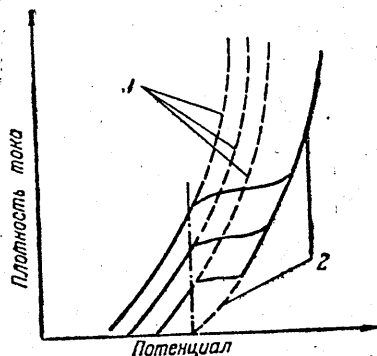


Рис. 5. Графическое объяснение хода поляризационных кривых при разных значениях pH.
1 — поляризационные кривые H_2 при разных pH; 2 — поляризационная кривая Mn.

центрациях ионов водорода как для хлористого, так и для сернокислого марганца, показывают, что потенциал выделения водорода с изменением концентрации ионов водорода меняется: уменьшается с увеличением концентрации ионов водорода, что надо было ожидать, исходя из формулы Нернста.

Потенциал же выделения марганца остается постоянным. На рис. 5 мы попытались графически объяснить особенности относительного хода экспериментально полученных поляризационных кривых для разных значений pH.

При сравнении кривых для одних и тех же концентраций MnSO_4 и MnCl_2 видим, что потенциалы выделения марганца из сернокислого и хлористого растворов отличаются друг от друга на 0.02 V, причем из раствора хлористого марганца потенциал выделения всегда меньше, чем из сернокислого. Это объясняется тем, что потенциал выделения марганца сильно зависит от концентрации ионов марганца. Путем определения величины коэффициента активности было доказано [25], что MnCl_2 гораздо более сильный электролит, чем MnSO_4 . Следовательно, при той же самой концентрации раствора соли, ионов марганца в случае MnCl_2 будет больше, чем в случае MnSO_4 . Поэтому и потенциал выделения марганца из хлористых растворов будет меньше.

Кривые зависимости напряжения от плотности тока при разных pH показаны на рис. 6 и 7.

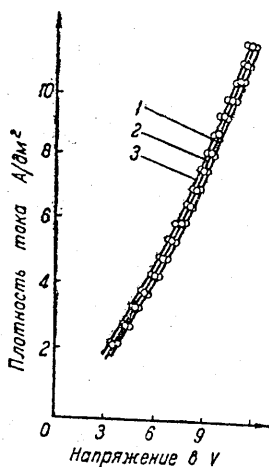


Рис. 6. Влияние pH электролита на ход $I-V$ кривых. Раствор MnSO_4 .
1 — pH = 4.1; 2 — pH = 6.7;
3 — pH = 8.0.

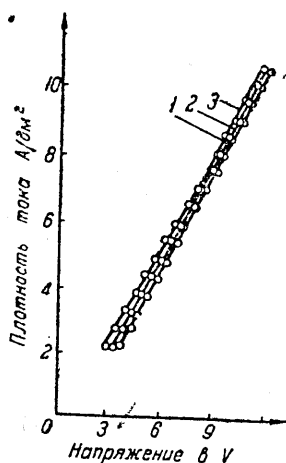


Рис. 7. Влияние pH электролита на ход $I-V$ кривых. Раствор MnCl_2 .
1 — pH = 4.1; 2 — pH = 6.9;
3 — pH = 8.0.

Для подтверждения принципиальной правильности хода поляризационных кривых были проведены опыты по исследованию влияния кислотности электролита на выход марганца по току. Электролиз раствора сернокислого марганца проводился в небольшой стеклянной баночке, разделенной на две части диафрагмой из асбестового полотна. Стеклянная чашка, поверхность которой была известна, помещалась в катодное пространство. В эту чашку наливалась ртуть, предварительно взвешенная. Ток к ртути, которая служила катодом, подводился при помощи платиновой проволоки, впаянной в стеклянную трубку. Последовательно с электролизером включался медный кулонометр. После каждого электролиза определялись привес катода и содержание марганца в ртути. Для этого амальгама помещалась в разбавленный раствор серной кислоты и нагревалась. По окончании реакции полученный раствор сернокислого марганца титровался по методу Фольгарда.

Данные о влиянии pH электролита на выход по току приведены в табл. 1.

Из табл. 1 видно, что при прочих равных условиях с увеличением pH выход по току растет. Этого и следовало ожидать, исходя из поляризационных кривых.

Влияние температуры

Температура, как видно из кривых (рис. 8 и 9), влияет как на потенциал выделения водорода, так и на потенциал выделения марганца. С повышением температуры оба потенциала становятся более благородными. Так,

ТАБЛИЦА 1
Влияние pH на выход марганца по току

№ п/п.	Электролит	Концентрация электролита, в н.	Температура	Напряжение на ванне, в В	Плотность тока, в А/дм ²	pH	Выход по току, в %
1	MnSO ₄ . .	1.08	18°	11.5	15	4	87.2
2	MnSO ₄ . .	1.08	18	11.5	15	6	91.9
3	MnSO ₄ . .	1.08	18	11.5	15	8	98.6

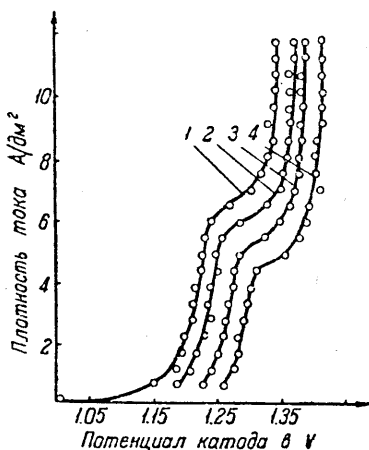


Рис. 8. Влияние температуры на ход поляризационных кривых. Раствор MnSO₄ (1 н.).
1 — 70°; 2 — 50°; 3 — 33°; 4 — 5°.

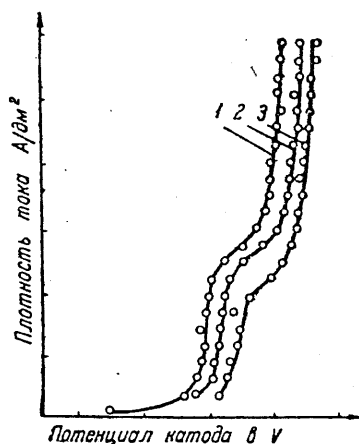


Рис. 9. Влияние температуры на ход поляризационных кривых. Раствор MnCl₂ (1 н.).
1 — 40°; 2 — 18°; 3 — 5°.

при изменении температуры от 5 до 70° потенциал выделения водорода уменьшается на 0.08 В, а для марганца — на 0.065 В. Кривые зависимости потенциала от плотности тока, снятые при разных температурах, показаны на рис. 10 и 11.

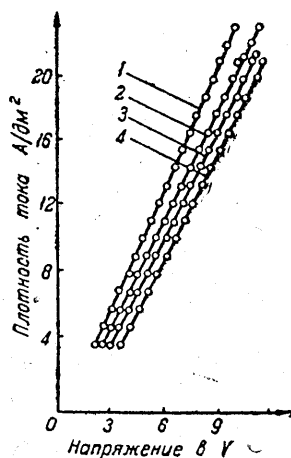


Рис. 10. Влияние температуры на ход I—V кривых. Раствор MnSO₄ (1 н.).
1 — 40°; 2 — 18°; 3 — 10°; 4 — 5°.

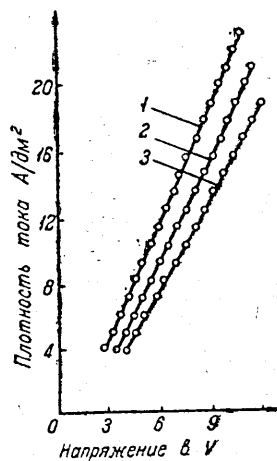


Рис. 11. Влияние температуры на ход I—V кривых. Раствор MnCl₂ (1 н.).
1 — 40°; 2 — 18°; 3 — 5°.

С повышением температуры увеличивается электропроводность раствора, а следовательно, уменьшается напряжение на ванне.

Исследование выхода по току с изменением температуры показало, что с повышением температуры выход марганца по току уменьшается. Полученные результаты приведены в табл. 2.

ТАБЛИЦА 2

Влияние температуры на выход марганца по току

№№ п/п.	Электролит	Концентрация электролита, г н.	Температура	pH	Напряжение на ванне, в В	Плотность тока, в А/дм ²	Выход по току, в %
1	MnSO ₄ . .	1.08	5°	6	12	15	92.4
2	MnSO ₄ . .	1.08	18	6	11.5	15	91.0
3	MnSO ₄ . .	1.08	45	6	9	15	90.6

Влияние концентрации ионов марганца

Как уже указывалось выше, потенциал выделения марганца сильно зависит от концентрации ионов марганца в растворе. Кривые, снятые при разной концентрации раствора, показаны на рис. 12 и 13. При изменении концентрации

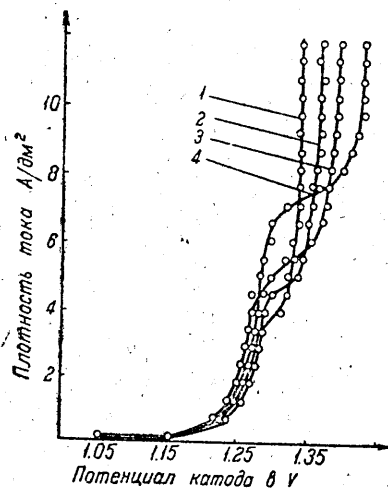


Рис. 12. Влияние концентрации соли марганца на ход поляризационных кривых. pH = const.
Раствор MnSO₄:
1—3.5 н.; 2—2.2 н.; 3—1.18 н.; 4—0.5 н.

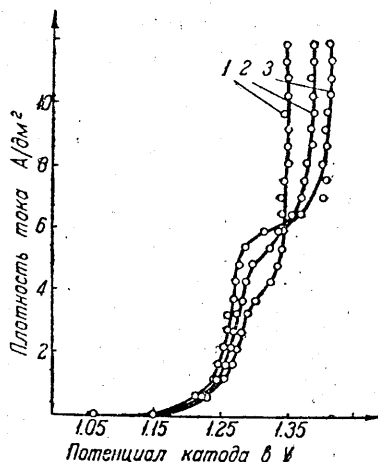


Рис. 13. Влияние концентрации соли марганца на ход поляризационных кривых. pH = const.
Раствор MnCl₂:
1—2.8 н.; 2—1.4 н.; 3—0.6 н.

сернокислого марганца от 0.5 до 3.5 н. потенциал выделения марганца меняется на 0.09 В в сторону более благородного металла. Потенциал выделения водорода, естественно, остается при этом одним и тем же. На рис. 14 графически объясняется причина образования пересекающихся поляризационных кривых (рис. 12 и 13) для растворов с различной концентрацией соли марганца. I—V кривые при разных концентрациях раствора приведены на рис. 15 и 16.

Данные о выходе по току при различных концентрациях сернокислого марганца даны в табл. 3.

Из таблицы видно, что с увеличением концентрации раствора выход по току значительно увеличивается, что вполне подтверждается ходом поляризационных кривых.

ТАБЛИЦА 3

Влияние концентрации электролита на выход марганца по току

№№ п/п.	Электролит	Концентрация электролита, в н.	Температура	pH	Напряжение на ванне, в В	Плотность тока, в А/дм ²	Выход по току, в %
1	MnSO ₄ . .	1.08	18°	6	11.5	15	91.9
2	MnSO ₄ . .	2.0	18	6	11.1	15	92.8
3	MnSO ₄ . .	2.95	18	6	10.7	15	98.1

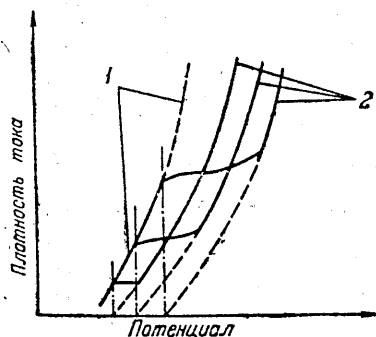


Рис. 14. Графическое объяснение хода поляризационных кривых при различных концентрациях марганца.

1 — поляризационная кривая H₂; 2 — поляризационные кривые Mn при разных концентрациях.

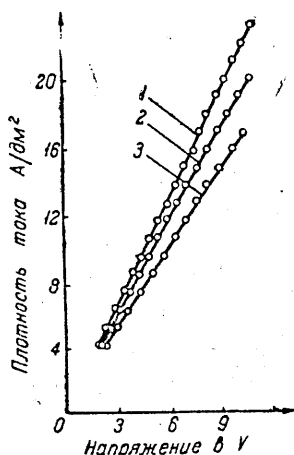


Рис. 15. Влияние концентрации соли марганца на ход I—V кривых. Раствор MnSO₄:

1 — 3.5 н.; 2 — 2.2 н.; 3 — 0.5 н.

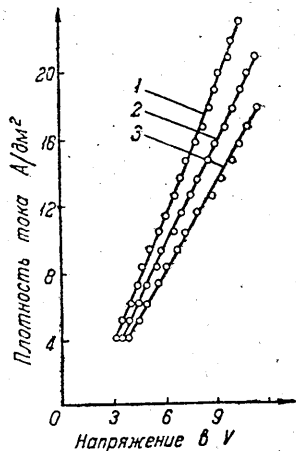


Рис. 16. Влияние концентрации соли марганца на ход I—V кривых. Раствор MnCl₂:

1 — 2.8 н.; 2 — 1.4 н.; 3 — 0.6 н.

Влияние добавки аммонийной соли

Поляризационные кривые, снятые в присутствии солей аммония, приведены на рис. 17 и 18. Они показывают, что в присутствии этих солей потенциал выделения марганца сильно сдвигается в сторону менее отрицательного металла. При добавке 150 г на литр соли аммония кривая идет почти совсем без перегиба. Выход марганца по току в присутствии сернокислого аммония увеличивается, как это видно из табл. 4, а при добавке 150 г на литр выход почти стопроцентный.

ТАБЛИЦА 4

Влияние добавки соли аммония на выход марганца по току

№№ п/п.	Электролит	Концентрация электролита, в н.	Добавка	Количество добавки, в г/л	Температура	pH	Напряжение на ванне, в В	Плотность тока, в А/дм ²	Выход по току, в %
1	MnSO ₄ . .	1.08	—	—	18°	6	11.5	15	91.9
2	MnSO ₄ . .	1.08	(NH ₄) ₂ SO ₄	50	18	6	7	15	97.5
3	MnSO ₄ . .	1.08	(NH ₄) ₂ SO ₄	150	18	6	6	15	100

I—V кривые, приведенные на рис. 19 и 20, показывают, что соли аммония, увеличивая электропроводность раствора, снижают напряжение на ванне. Кроме того, соли аммония в присутствии солей марганца обладают хорошей буферностью^[26] и, следовательно, поддерживают около катода более или менее

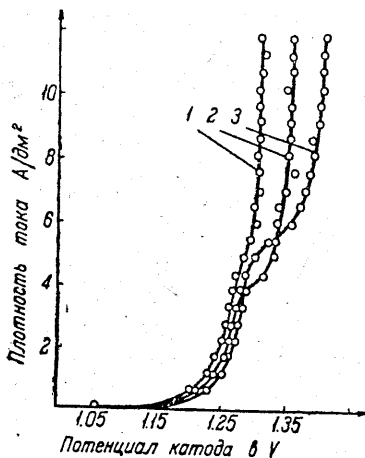


Рис. 17. Влияние добавки соли аммония на ход поляризационных кривых. 1.08 н. раствор MnSO_4 ; $\text{pH} = \text{const}$, $t^\circ = \text{const}$.
1 — 150 г/л $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$; 2 — 50 г/л $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$; 3 — без добавки.

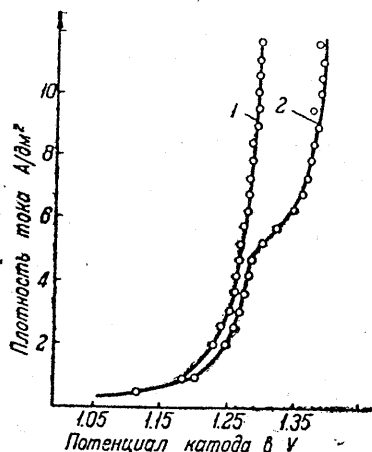


Рис. 18. Влияние добавки соли аммония на ход поляризационных кривых. 1.08 н. раствор MnCl_2 ; $\text{pH} = \text{const}$, $t^\circ = \text{const}$.
1 — 150 г/л NH_4Cl ; 2 — без добавки.

постоянную кислотность электролита, что очень важно для нормального хода процесса. Буферностью и объясняются высокие выходы по току в присутствии аммониевых солей.

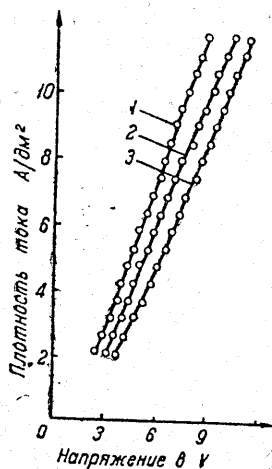


Рис. 19. Влияние добавки соли аммония на ход I—V кривых. Раствор MnSO_4 ; $\text{pH} = \text{const}$, $t^\circ = \text{const}$.
1 — 150 г/л $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$; 2 — 50 г/л $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$; 3 — без добавки.

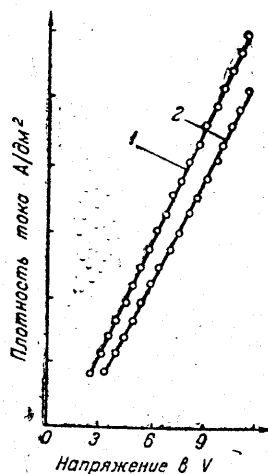


Рис. 20. Влияние добавки соли аммония на ход I—V кривых. Раствор MnCl_2 ; $\text{pH} = \text{const}$, $t^\circ = \text{const}$.
1 — 150 г/л NH_4Cl ; 2 — без добавки.

Кроме указанных исследований по выявлению влияния различных факторов на выход марганца по току, были поставлены опыты, которые показали, что при увеличении плотности тока выход марганца по току возрастает, причем чем больше плотность тока, тем относительное увеличение выхода по току менее заметно (табл. 5).

ТАБЛИЦА 5

Влияние плотности тока на выход марганца по току

№ п/п.	Электролит	Концентрация электролита, в н.	Температура	pH	Напряжение на ванне, в В	Плотность тока, в А/дм ²	Выход по току, в %
1	MnSO ₄ . .	1.08	18°	6	4	1	70.9
2	MnSO ₄ . .	1.08	18	6	8	5	78.5
3	MnSO ₄ . .	1.08	18	6	10.2	10	87.2
4	MnSO ₄ . .	1.08	18	6	11.5	15	91.9
5	MnSO ₄ . .	1.08	18	6	12.1	20	93.4

Опыты (табл. 6) в присутствии в растворе ионов металлов более положительных, чем марганец, показали снижение выхода по току. Важно отметить, что это уменьшение намного превосходит то, которое могло быть вызвано расходом тока на образование амальгам добавляемых положительных металлов.

ТАБЛИЦА 6

Влияние посторонних ионов на выход марганца по току

№ п/п.	Электролит	Концентрация электролита, в н.	Добавки	Количество добавок, в г/л	Примеси	Количество примеси, в г/л	Температура	pH	Плотность тока, в А/дм ²	Выход по току, в %
1	MnSO ₄ . . .	2	(NH ₄) ₂ SO ₄	150	NiSO ₄	1.92	18°	7	15	94
2	MnSO ₄ . . .	2	(NH ₄) ₂ SO ₄	150	ZnSO ₄	1.4	18	7	15	95.9
3	MnSO ₄ . . .	2	(NH ₄) ₂ SO ₄	150	CoSO ₄	0.384	18	7	15	89.3
4	MnSO ₄ . . .	2	(NH ₄) ₂ SO ₄	150	CuSO ₄	0.63	18	7	15	93.2
5	MnSO ₄ . . .	2	(NH ₄) ₂ SO ₄	150	—	—	18	7	15	100

Количества добавляемых солей положительных металлов были взяты в соответствии с максимальным содержанием их в растворах, получаемых при выделении наиболее распространенных марганцовых руд.

Было бы интересно снять поляризационные кривые на амальгамах марганца различной концентрации. Но этого сделать не удалось, так как амальгама марганца неоднородное вещество, и когда ее поместили в капельный электрод, то твердая часть амальгамы застряла в верхней части электрода, протекающей оставалась только ртуть.

Анодное растворение амальгамы

Для того чтобы выяснить, как ведет себя амальгама марганца при анодном растворении, был поставлен ряд опытов, который позволил судить о влиянии условий электролиза на анодное растворение амальгамы.

Так как скорость диффузии марганца из толщи амальгамы на поверхность ее слишком мала, чтобы пополнять поверхностный слой амальгамы марганцем, то через некоторое время после прохождения тока поверхность амальгамы покрывается коричневым налетом закиси ртути.

При очень больших плотностях тока, а следовательно, и при интенсивном выделении кислорода образуется желтая окись ртути.

Большое влияние на анодное растворение амальгамы оказывает плотность тока на аноде и концентрация амальгамы.

С повышением температуры при прочих равных условиях растворение марганца идет быстрее. Скорость диффузии также увеличивается, но значительно

медленнее, чем скорость растворения. Подбирая концентрацию амальгамы и плотность тока на аноде, можно добиться правильного хода процесса в течение довольно продолжительного времени.

Если целью является получение металлического марганца на катоде путем анодного растворения амальгамы, то важно подобрать условия для катодного процесса. Состав электролита, в котором происходит рафинировка, остается почти без изменений. Небольшие изменения связаны с тем, что стопроцентный выход на катоде невозможен, поэтому раствор несколько подщелачивается и обогащается марганцем.

Grube и Metzger^[27] провели исследование анодного растворения марганца в щелочах. Они нашли, что при разных плотностях тока, при разных температурах и в щелочах различной концентрации марганец растворяется с разной валентностью, например при 80—90° 10 н. раствор NaOH при плотности тока 0.2 А/дм² образуется двухвалентный марганец, а от 0.2 до 0.8 А/дм² — трехвалентный марганец. При больших плотностях тока образуется марганат. В 1 н. растворе NaOH при комнатной температуре, при еще более высоких плотностях тока, образуется перманганат. Одновременно с образованием марганата и перманганата происходит выделение кислорода.

Наши исследования показали, что амальгама ведет себя так же, как и марганец. При средних плотностях тока можно получить раствор марганата, а в разбавленных щелочах при больших плотностях тока получается перманганат.

Свойства амальгамы марганца

Амальгама марганца, полученная электролизом раствора соли марганца, представляет неоднородное вещество, состоящее из двух фаз — твердой и жидкой. Обе фазы легко отделяются друг от друга при отжиге через фильтровальную бумагу или ткань. Жидкая фаза представляет собою ртуть, в которой растворено некоторое количество марганца (около 0.003%). Твердая фаза, видимо, является соединением марганца со ртутью.

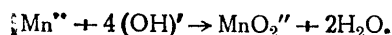
При прохождении тока катод из амальгамы марганца как бы „растет“ в виде дендридов, очень похожих на дендриды, которые образуются на твердом катоде. Дендриды эти не твердые и разрушаются сейчас же, как только до них дотронуться стеклянной палочкой. Иногда дендриды имеют вид виноградных гроздей, которые со всех сторон спускаются с краев стеклянной чашечки. Пяти- и выше процентная амальгама обладает серебристым цветом. На воздухе мало концентрированная амальгама окисляется очень быстро — покрывается коричнево-черным порошком, который представляет собою смесь окислов марганца. Чем более концентрирована амальгама, тем она дольше не окисляется на воздухе. В воде амальгама окисляется значительно медленнее, чем на воздухе; в прокипяченной предварительно воде еще дольше сохраняется без изменения.

Если из холодной воды амальгама не выделяет водорода, то при кипячении водород выделяется, но в незначительных количествах. Более интенсивное выделение происходит при контактировании амальгамы с угольной палочкой, что объясняется, видимо, малым перенапряжением водорода на угле.

Разбавленные кислоты — соляная, серная, азотная, уксусная, муравьиная, фосфорная и щавелевая, при взаимодействии с амальгамой при обычной температуре, выделяют водород немного более энергично, чем вода. При нагревании водород выделяется бурно даже без угольной палочки. Все эти кислоты, кроме азотной, в большой концентрации реагируют с еще более энергичным выделением водорода. Концентрированная азотная кислота растворяет целиком всю амальгаму, причем происходит выделение окислов азота. При большом количестве амальгамы и небольшом количестве азотной кислоты образуется бледно-желтый осадок азотнокислой закиси ртути, которая плохо растворяется в воде.

Щелочи при обычной температуре на амальгаму почти не действуют, только с поверхности амальгама при долгом стоянии покрывается белым налетом.

том. При кипячении же амальгамы в щелочи наблюдается очень интересное явление: происходит растворение марганца с бурным выделением водорода. В случае, если раствор щелочи не был предварительно прокипячен для удаления воздуха, в растворе появляются коричневые хлопья двуокиси марганца. В прокипяченном растворе двуокиси не образуется. Раствор вначале становится розоватым, а затем принимает густую желто-красную окраску. Предполагается, что при этом происходит образование щелочной соли закиси марганца Na_2MnO_2 или NaHMnO_2 по реакции:



При продолжительном кипячении в концентрированной щелочи образуется коричнево-красный раствор трехвалентного марганца.

При отгонке ртути в присутствии воздуха марганец проходит все стадии окисления и превращается в порошок MnO_2 . При отгонке в атмосфере инертного газа получается чистый губчатый марганец. Марганец во всех случаях получался сероватого цвета, пористый, форма комочка оставалась такой же, как и форма взятой амальгамы. При небольшом надавливании комочек распадается в порошкообразный марганец. Когда однажды из пробирки вынули не совсем остывший комочек марганца, он моментально окислился, причем окисление происходило так интенсивно, что марганец раскалился до-красна.

Выводы

1. С целью изучения процесса разряда ионов марганца и водорода на ртути при электролизе водных растворов солей марганца были сняты поляризационные кривые. Выяснено, что потенциал выделения марганца уменьшается при увеличении температуры, увеличении концентрации соли и в присутствии солей аммония.

2. Было выяснено, что уменьшение pH, повышение температуры, уменьшение концентрации соли и наличие ионов более положительных металлов значительно уменьшают выход марганца по току.

3. Удалось почти совсем прекратить разряд ионов водорода и тем самым добиться выхода по току для марганца, близкого к стопроцентному, соблюдая следующие оптимальные условия: а) наличие диафрагмы между электродами, б) pH электролита, равное 7—8; в) нормальный раствор MnSO_4 или MnCl_2 ; г) температура 18°; д) 150 г/л $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ или NH_4Cl и е) 4—10 А/дм² плотность тока на катоде.

4. Изучено анодное растворение амальгамы марганца в кислой и щелочной средах.

5. Проведено исследование некоторых физико-химических свойств амальгамы. Отгонкой ртути от амальгамы в инертной среде получен губчатый марганец, энергично разлагающий воду и воспламеняющийся на воздухе при высокой температуре.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Г. И. Агладзе. *Металлург*, 9, 15—33 (1939); *Горный журн.*, 72, 39 (1939). — [2] De an, Anderson, Moss a. Amborse. U. S. Bureau of mines, Report of investigations, № 3477, November (1939). — [3] Bottger. *J. prakt. Chem.*, 72, 350 (1837) [цит. по Abegg Handb. anorg. Chem., IV, Abt. 2, 669 (1913)]. — [4] Giels. *Phil. Mag.*, 4, 328 (1862) [цит. по Abegg Handb., IV, 2, 669 (1913)]. — [5] Schumann-Dissert. Erlangen, 1891; *Wid. Ann.*, 43, 110 (1891) [цит. по Abegg Handb., IV, 2, 669 (1913)]. — [6] Bottger. *J. prakt. Chem.*, 3, 283 (1834) [цит. по Abegg Handb., IV, 2, 669 (1913)]. — [7] Moissan. *Bull. Soc. Chim.*, 2, 150 (1879) [цит. по Abegg Handb., IV, 2, 669 (1913)]. — [8] Ramsay. *J. Chem. Soc.*, 55, 532 (1889). — [9] Guntz. *Bull. Soc. chim.* (3), 275 (1899). — [10] Prelinger. *Monatsheft. der Chem.*, 74, 353 (1893). — [11] Kun. *Die Darstellung der chem. rein. Mang.*, Dissert., Zürich (1911) [цит. по Abegg Handbuch., IV, 2, 669 (1913)]. — [12] Погодин. *Металлург*, 2, 101 (1935). — [13] Campbell. *J. Chem. Soc.*, 125, 1713 (1914). — [14] Brezina. *Rec. trav. Chim. Pays-Bas*, 44, 520—527. — [15] Nemann. *Z. phys. Chem.*

14, 217 (1894). — [16] Royce a. Kohlenberg. Trans. Am. Elektr. Soc., 50, 288 (1926). — [17] Royce a. Kohlenberg. Trans. Am. Elektr. Soc., 59, 121 (1931). — [18] Irvin a. Russel. J. Chem., Soc., 133, 891—898 (1932). — [19] Russel, Ewans a. Rowell. J. Chem. Soc., 127, 872—881 (1926). — [20] Звенигородская. Z. anal. Ch., 100, 267—271 (1935). — [21] Хлопин. Z. anal. Ch., 107, 104 (1936). — [22] Bates a. Gay. Proc. Phys. Soc., 49, 230—236 (1937). — [23] Bates a. Gay. Proc. Phys. Soc., 49, 635—641 (1937). — [24] Р. И. Агладзе. Тр. Моск. хим.-техн. инст., 5, 93 (1940). — [25] Р. И. Агладзе. Тр. Моск. хим.-техн. инст., 7, 112 (1940). — [26] Р. И. Агладзе. ЖОХ, X, 340 (1940). — [27] Grube u. Metzger. Z. Elektroch., 29, 17 (1923).

Поступило в Редакцию
10 сентября 1940 г.

OBTENTION ÉLECTROLYTIQUE DE L'AMALGAME DE MANGANÈSE

R. Agladzé et N. Fedorova

Dans le but d'étudier le processus de la décharge des ions de manganèse et d'hydrogène se dégageant de l'amalgame dans l'électrolyse de solutions aqueuses de sels de manganèse, des courbes de polarisation ont été relevées. Il a été établi que le potentiel de séparation du manganèse diminue avec l'augmentation de la température et de la concentration du sel et en présence de sels d'ammonium. La diminution de pH, l'accroissement de la température, la diminution de la concentration du sel et la présence d'ions de métaux plus positifs diminuent considérablement le rendement du manganèse d'après le courant.

En observant les conditions optima de l'électrolyse établies expérimentalement on a réussi à faire cesser presque entièrement la décharge des ions d'hydrogène et par là à atteindre pour le manganèse un rendement approchant des cent pour cent.

On a étudié la solution anodique de l'amalgame de manganèse en milieu acide et alcalin.

On a exécuté des recherches sur quelques propriétés physicochimiques de l'amalgame. En distillant le mercure de l'amalgame en milieu inerte on a obtenu le manganèse à l'état de mousse, décomposant énergiquement l'eau et s'inflammant à l'air avec températures élevées.