

## ГОМОГЕННО-ГЕТЕРОГЕННЫЕ ПЕРЕХОДЫ ПРИ РЕАКЦИИ $\text{KMnO}_4$ С $\text{H}_2\text{O}_2$ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ. НАЧАЛЬНАЯ СТАДИЯ РЕАКЦИИ

*С. В. Костык, Е. Д. Першина, кандидат химических наук, доцент, Г. Н. Шадрин, кандидат химических наук, доцент, Н. А. Грошенко, кандидат химических наук, профессор*

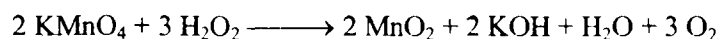
### 1. Введение.

Окислительные и каталитические свойства двуокиси марганца широко используются как в химическом эксперименте, так и в технологии очистки сточных вод. При исследовании известной реакции разложения  $\text{H}_2\text{O}_2$  в водных растворах [1-3] обычно применяют твердые образцы  $\text{MnO}_2$  или дисперсный порошок, приводя данные о пористости и удельной поверхности [4,5]. Считается, что именно поверхность обладает каталитически активными центрами, включающими ионы  $\text{Mn}^{4+}$  и  $\text{Mn}^{3+}$  [6], однако недостаточно внимания уделяется изучению состава поверхностного слоя  $\text{MnO}_2$  и, соответственно, формированию адсорбционно и каталитически активных центров катализатора, что не всегда приводит к однозначным выводам о процессах, протекающих на его поверхности. В большинстве случаев [7,8] исследования ограничиваются получением кинетических параметров, которые указывают на первый или близкий к первому порядок реакции по  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Между тем, активность катализатора – это характеристика, зависящая от целого ряда факторов, в котором одно из важных мест занимают условия и механизм формирования самой каталитически активной фазы.

В данной работе при различных условиях изучен и смоделирован процесс начальной стадии образования дисперсной системы “ $\text{MnO}_2$  – вода”, более глубокое понимание которого позволит регулировать каталитическую активность по отношению к распаду пероксида водорода на частицах  $\text{MnO}_2$  в разбавленных водных растворах.

### 2. Экспериментальная часть.

В работе использовались образцы дисперсной системы двуокиси марганца, полученной взаимодействием разбавленных водных растворов перманганата калия и пероксида водорода. Золи получали в результате реакции:



в термостатируемой реакционной ячейке. Рабочие растворы  $\text{KMnO}_4$  и  $\text{H}_2\text{O}_2$  готовились без использования стабилизирующих добавок из реактивов марки “х.ч.” и дважды перегнанной дистиллированной воды; стандартизировались по оксалатной методике [9]. Получение образцов вели смешением разбавленных растворов  $\text{KMnO}_4$  и  $\text{H}_2\text{O}_2$  в нейтральной среде преимущественно в эквивалентных концентрациях. Среду в дальнейшем варьировали с учетом разбавления добавками

стандартных растворов KOH и H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (0,1 н, "ч.д.а."), pH растворов измеряли стеклянным электродом на иономере ЭВ-74 с хлорсеребряным электродом сравнения.

В зависимости от условий приготовления (температура, концентрация и порядок введения реагентов) менялись свойства дисперсной системы: средний размер частиц, состав частиц и их поверхностного слоя, электроповерхностные, адсорбционные и каталитические свойства. В данной работе рассматриваются лишь некоторые.

Кинетические закономерности и равновесные системы в ред-окс превращениях  $Mn^{7+} \rightarrow Mn^{4+}$  исследовались на автоматическом спектрофотометре СФ-18 (1 кювет 0,2 и 2,0 см) обзорно и при фиксированных длинах волн 525 нм, 340 нм и др. Восстановление перманганат-иона проводили при заданных температурах вначале количественно до Mn(IV) затем (при введении избытков H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) - до низших степеней окисления марганца (в данной работе не рассматривается). По виду спектров можно судить о коэффициентах экстинкции золей. Растворами сравнения служили в каждом случае растворы KOH и H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> соответствующих pH и ионной силы. Детектирование  $Mn^{2+}$ -ионов проводилось на ЭПР-спектрометре Минск-8 после дополнительного концентрирования,  $Mn^{3+}$ -ионов – в некоторых случаях спектрофотометрически по поглощению комплекса ЭДТА [10] ( $\lambda_{max} = 500$  нм,  $lg \epsilon_{500} = 2,67$ ).

Размеры частиц золей определяли кинетическим методом, используя зависимость скорости взаимодействия коллоида MnO<sub>2</sub> с восстановителем [11], а также оценивали турбидиметрически.

### 3. Результаты и обсуждение.

#### 3.1. Восстановление перманганат-иона пероксидом водорода.

При смешении растворов KMnO<sub>4</sub> и H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> в эквивалентных количествах (например, равных объемов  $1 \cdot 10^{-3}$  и  $1,5 \cdot 10^{-3}$  моль/л соответственно, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> добавлялся постепенно при перемешивании, для подавления побочной в данном случае реакции каталитического разложения пероксида) раствор переходит через различные оттенки интенсивного вишневого цвета. На рис.1 представлены спектры поглощения систем с различным соотношением исходных реагентов. Предположение об образовании комплексных соединений не было подтверждено (отсутствие соответствующих пиков  $Mn^{2+}$  - и  $Mn^{3+}$  -ионов на спектрах ЭПР и поглощения). Чтобы доказать отсутствие иных продуктов при неполном протекании реакции в этих случаях, проводилась быстрая коагуляция золя сульфатом натрия с центрифугированием до расслоения двух фаз: геля MnO<sub>2</sub> и непрореагировавшего KMnO<sub>4</sub>. Установлено, что при реакции из раствора выводится практически эквивалентное пероксиду количество KMnO<sub>4</sub>. Ошибка измерения определяется погрешностью прибора и частичной адсорбцией ионов K<sup>+</sup> и, соответственно, MnO<sub>4</sub><sup>-</sup> поверхностью геля. Отстаивание избытка KMnO<sub>4</sub> над слоем геля в течение 3-х часов лишь незначительно снижало концентрацию раствора перманганата.

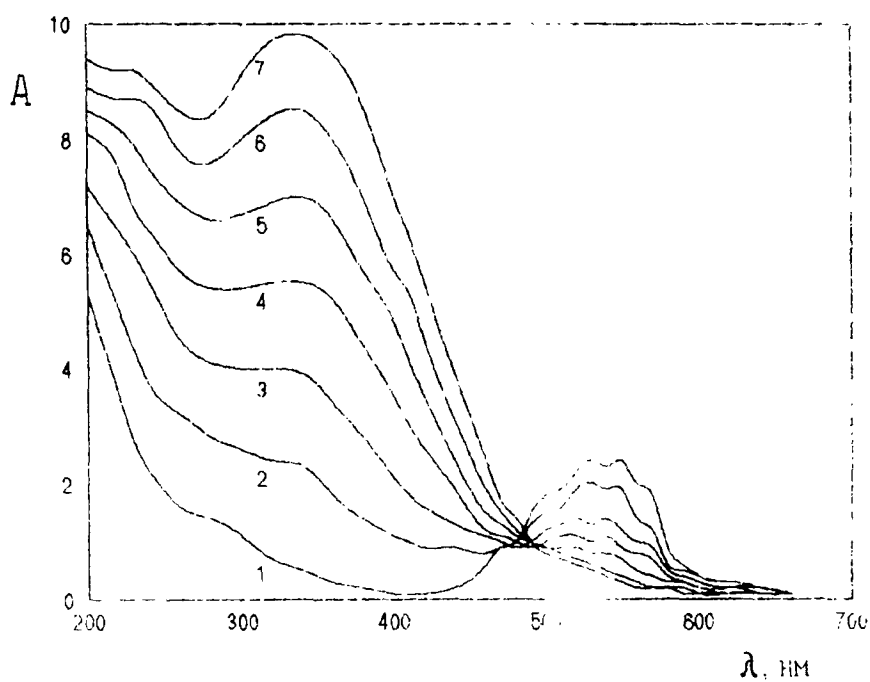


Рис.1. Спектры поглощения (0.2 см, 25 °С) смесей равных объемов растворов  $\text{KMnO}_4$  и  $\text{H}_2\text{O}_2$ .  $[\text{KMnO}_4]$  (везде): 0.5 ммоль/л;  $[\text{H}_2\text{O}_2]$  (ммоль/л): 1 - 0, 2 - 0.13, 3 - 0.25, 4 - 0.38, 5 - 0.5, 6 - 0.63, 7 - 0.75; pH нач. 8.0

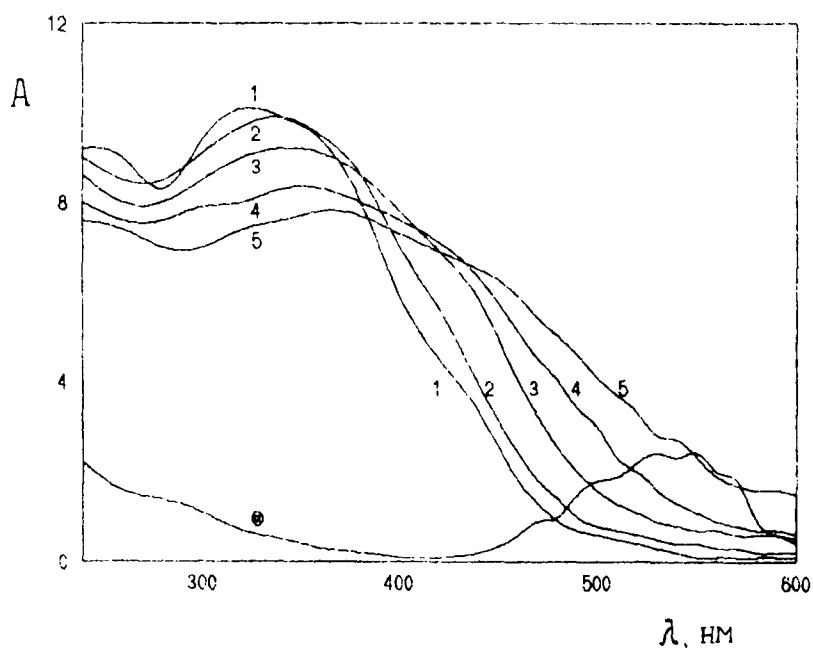


Рис.2. Спектры поглощения (0.2 см, 25 °С) дисперсных систем  $\text{MnO}_2$ , полученных при различных температурах.  $[\text{KMnO}_4]$  нач.: 0.5 ммоль/л (@ - исходный спектр);  $[\text{H}_2\text{O}_2]$  нач.: 0.75 ммоль/л; pH нач. 8.0; 1 - 12 °С, 2 - 25 °С, 3 - 39 °С, 4 - 56 °С, 5 - 72 °С

Авторы [12,13], изучавшие процесс образования золя  $MnO_2$  при  $\gamma$ -облучении раствора  $KMnO_4$ , отмечали, что повышение температуры приготовления коллоида приводит к незначительному смещению максимума полосы поглощения продукта в более длинноволновую область, что было отнесено ими к образованию более крупных частиц, однако дальнейших выводов авторами [12] не сделано. Нами была изучена зависимость свойств продукта реакции от температуры получения. Оптические свойства коллоидных растворов, полученных при разных температурах, представлены в табл.1. Спектры поглощения показаны на рис.2. Там же представлен спектр 0,5 ммоль/л раствора  $KMnO_4$ . Полученные коллоидные растворы практически не рассеивали свет, были стабильны неограниченно долго, особенно без доступа атмосферного  $CO_2$ . Трехчасовое кипячение с обратным холодильником на вызывало заметной коагуляции золь и изменения спектра. Однако у раствора, полученного при  $72^\circ C$  и обладавшего некоторой опалесценцией, после кипячения она усиливалась. В отличие от остальных растворов он обладал значительной нестабильностью оптических свойств. Растворы, полученные при  $12^\circ C$ ,  $25^\circ C$  и  $39^\circ C$  практически не измененными пропускались трековой мембраной с диаметром пор 0,4-0,8 мкм.

На рис.3 даны кинетические кривые реакции  $KMnO_4$  с  $H_2O_2$  (СФ, режим заданной длины волны). Известно, что в области максимума коэффициента мольной экстинкции и при значениях оптической плотности, находящейся в центральной части шкалы измерений, наблюдается минимальное отклонение от закона Бугера-Ламберта-Бера, что позволяет привести значения оптической плотности в значения концентраций, в условиях известной толщины кюветы [12]. И мерение концентрации образующихся продуктов проводилось в соответствии с этим правилом.

Таблица 1

Оптические свойства золь  $MnO_2$  полученных при разных температурах.  $[KMnO_4] = 1 \cdot 10^{-3}$  моль/л,  $[H_2O_2]_0 = 1,5 \cdot 10^{-3}$  моль/л,  $[MnO_2] = 5 \cdot 10^{-4}$  моль/л;  $pH_{исх} = 8,0$ .

$N^{\circ}$	t, °C	$\lambda_{max}$ , нм	A ( $\lambda_{max}$ )	$\epsilon$ ( $\lambda_{max}$ ), моль <sup>-1</sup> · см <sup>-1</sup>	Примечание
1	12	$329 \pm 2$	1,08	10800	коричневый
2	25	$339 \pm 3$	0,99	9900	то же
3	39	$346 \pm 4$	0,92	9200	то же
4	56	$353 \pm 5$	0,83	8300	коричневый с опалесценцией
5	72	$360 \pm 9$	0,78	7800	красно-коричневый с опалесценцией

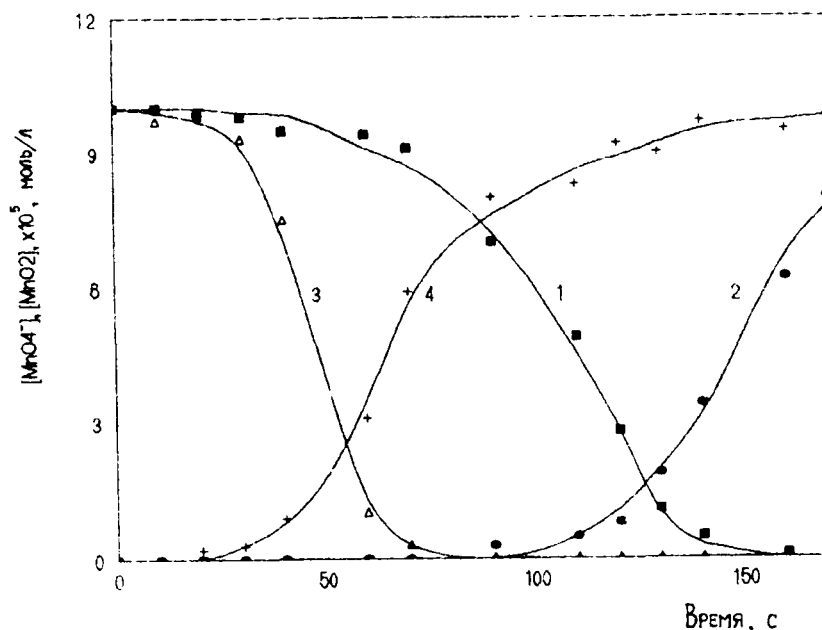


Рис.3. Кинетические кривые реакции  $\text{KMnO}_4$  с  $\text{H}_2\text{O}_2$  по  $\text{MnO}_4^-$  (1 и 3) и  $\text{MnO}_2$  (2 и 4) (нач.концентрации соотв.  $1 \cdot 10^{-5}$  и 0 моль/л) в зависимости от температуры: 1 и 2 -  $25^\circ\text{C}$ ; 3 и 4- $39^\circ\text{C}$ ; рН нач. 7.0

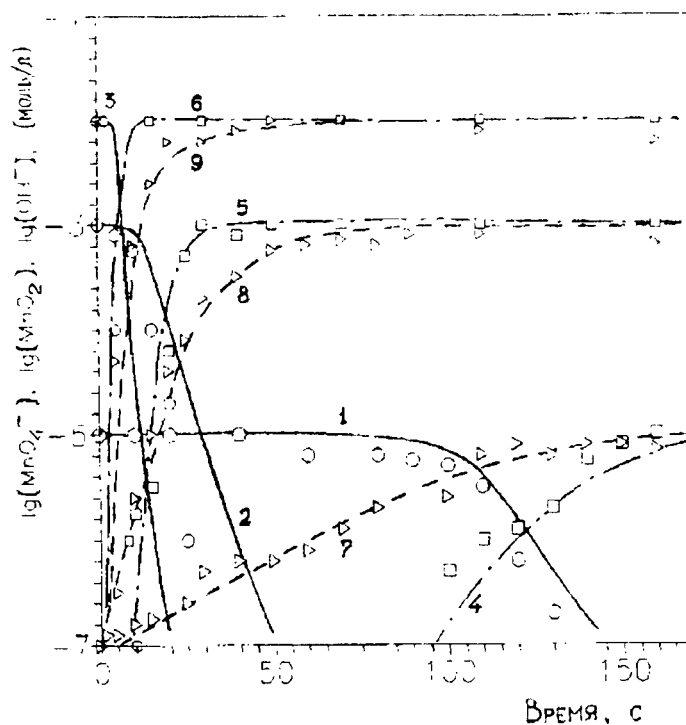
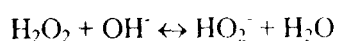
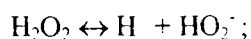
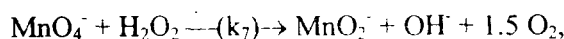


Рис.4. Расчетные (сплошные и пунктирные линии) и экспериментальные (точки, обозначенные фигурами) кинетические кривые ( $25^\circ\text{C}$ ) реакции  $\text{KMnO}_4$  с  $\text{H}_2\text{O}_2$  (эквивалентное взаимодействие) по компонентам:  $\text{MnO}_4^-$  (1,2,3 - кружки),  $\text{MnO}_2$  (4,5,6 - квадраты) и  $\text{OH}^-$  (7,8,9 - треугольники; для трех исходных систем:  $[\text{KMnO}_4]$  нач. = 0.01, 1 и 10 ммоль/л (кривые 1,4,7; 2,5,8; 3,6,9 соответственно); рН нач. 7.0

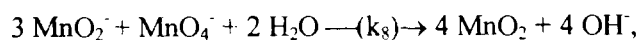
Реакция между  $\text{KMnO}_4$  и  $\text{H}_2\text{O}_2$  протекает со значительным периодом индукции, что дает основание предположить генерацию активных промежуточных частиц, которые могут вызывать протекание другой сопряженной реакции, на которую расходуются эти частицы. Исходя из этого можно предположить наличие сопряженной реакции, протекающей через общие активные промежуточные вещества, которыми в данном случае могут являться ионы  $\text{MnO}_2^-$ . Период индукции и крутизна кинетической кривой как по расходованию перманганата, так и по накоплению  $\text{MnO}_2^-$  зависят от температуры, что видно на рис.3. Если допустить, что на поверхности катализатора  $\text{H}_2\text{O}_2$  адсорбируется в виде нейтральных молекул и после двумерной диссоциации поступает к активным центрам в виде  $\text{HO}_2^\bullet$ -радикала [14], то в разбавленном растворе предположительно  $\text{HO}_2^-$  ионы реагируют с  $\text{MnO}_4^-$  -ионами необратимо по ред-окс механизму. Период индукции может возникнуть именно из-за электростатических трудностей и низкой константы диссоциации  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Повышение pH, как и следует из эксперимента, сокращает период индукции путем ускорения суммарной реакции, способствуя диссоциации  $\text{H}_2\text{O}_2$ :



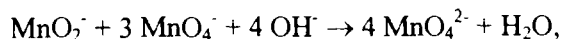
$\text{MnO}_4^-$  и  $\text{H}_2\text{O}_2$  реагируют по уравнению:



внося вклад в ускорение реакции гидроксид-ионами, а также генерируя малоустойчивый ион  $\text{MnO}_2^-$  содержащий  $\text{Mn}^{3+}$ , возможность присутствия которого доказана в работе [15]. Именно он, по нашему мнению, выступает индуктором расходования  $\text{MnO}_4^-$  по сопряженной реакции:



протекающей вплоть до pH 11,5-12. Видно, что данная реакция также является источником гидроксид-ионов. Проведение реакции в щелочной среде смещает последнюю стадию в сторону образования манганат-иона [15]:



с возможностью возвращения к предыдущей ( $k_8$ ):



Пренебрегая этими двумя стадиями для нейтральной и слабо щелочной сред, можно записать кинетические уравнения для реагирующих веществ. Согласно предлагаемой схеме механизма в этих условиях в растворе  $\text{H}_2\text{O}_2$  концентрацией  $10^{-5}$  -  $10^{-1}$  моль/л протекают следующие реакции (табл. 2):

Таблица 2

Константы скорости прямых и обратных обменных реакций  
пероксида водорода в водных растворах

№ ур-я	Реакция	Константа скорости или равновесия	Источник
1	$\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{(k_1)} \text{H}^+ + \text{OH}^-$	$2.6 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$	[16]
2	$\text{H}^+ + \text{OH}^- \xrightarrow{(k_2)} \text{H}_2\text{O}$	$1.3 \cdot 10^{11} \text{ л}/(\text{моль} \cdot \text{с})$	[16]
3	$\text{H}_2\text{O}_2 \xrightarrow{(k_3)} \text{H}^+ + \text{HO}_2^-$	$1.3 \cdot 10^{-1} \text{ с}^{-1}$	(расчет)
4	$\text{H}^+ + \text{HO}_2^- \xrightarrow{(k_4)} \text{H}_2\text{O}_2$	$2 \cdot 10^{11} \text{ л}/(\text{моль} \cdot \text{с})$	[16]
5	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{OH}^- \xrightarrow{(k_5)} \text{HO}_2^- + \text{H}_2\text{O}$	$1.4 \cdot 10^4 \text{ л}/(\text{моль} \cdot \text{с})$	[17]
6	$\text{HO}_2^- + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{(k_6)} \text{H}_2\text{O}_2 + \text{OH}^-$	$2.5 \cdot 10^2 \text{ л}/(\text{моль} \cdot \text{с})$	(расчет)
7	$\text{H}_2\text{O} \leftarrow [\text{K}(\text{H}_2\text{O})] \rightarrow \text{H}^+ + \text{OH}^-$	$2 \cdot 10^{-16}$	[16]
8	$\text{H}_2\text{O}_2 \leftarrow [\text{K}(\text{H}_2\text{O}_2)] \rightarrow \text{H}^+ + \text{HO}_2^-$	$2.6 \cdot 10^{-12}$	[18]

Из уравнений (1), (2), (5) и (6) выражаем  $d[\text{OH}^-]/d\tau$  :

$$d[\text{OH}^-]/d\tau = k_1 \cdot [\text{H}_2\text{O}] - k_2 \cdot [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] - k_5 \cdot [\text{H}_2\text{O}_2] \cdot [\text{OH}^-] + k_6 \cdot [\text{HO}_2^-] \cdot [\text{H}_2\text{O}_2]. \quad (9)$$

Принимая в условиях равновесия  $d[\text{OH}^-]/dt = 0$ , из (9) выражаем  $k_6$ , подставляя в уравнение известные константы скорости из табл. 3, предварительно определяя концентрации компонентов из начальных условий (концентрации  $\text{H}_2\text{O}_2$  задаем в пределах  $10^{-6}$  -  $10^{-2}$  моль/л). Значение  $k_3$  находим из уравнений (4) и (8).

Составив систему дифференциальных уравнений, соответствующих кинетическим уравнениям относительно восьми компонентов, решали данную систему численно методом Рунге-Кутты-Мерсона с автоматическим выбором шага. В ходе решения отыскивались константы  $k_7$  и  $k_8$ , путем приведения расчетных кинетических кривых по компонентам  $\text{MnO}_4^-$ ,  $\text{MnO}_2$  и  $\text{OH}^-$  в соответствие с экспериментальными кривыми (рис. 4). Видно, что приближение представленной схемы удовлетворительно описывает реальный процесс восстановления перманганат-иона, предусматривающий период индукции и влияние на него  $\text{OH}^-$  ионов. Характерно, что увеличение скорости индукции наблюдается до pH 11,5-12, после чего среда перестает существенно влиять на скорость процесса (это не учитывалось в модели), что, вероятно, связано с протеканием побочных процессов восстановления перманганата до манганат-иона. Значения констант  $k_7$  и  $k_8$  найдены соответственно  $10^4$  и  $10^1$ .

### 3.2. Гомогенно-гетерогенные переходы.

Восстановление перманганат-иона в достаточно широком диапазоне pH среды, близких к нейтральной, осложняется образованием и развитием новой фазы, поверхность которой значительна и обладает адсорбционными свойствами. В этом случае основной вклад в свойства всего золя вносит поверхность частиц (доля поверхностных активных центров в общей массе твердого вещества), ослабляя вклад концентрационной составляющей, свойственной гомогенным системам. Очевидно, что немаловажную роль при формировании свойств гетерогенных систем приобретает количество жизнеспособных зародышей, развивающих частицу и ее поверхность, а также их форма роста. Классический (перманганатно-перхлоратный) способ получения коллоида  $\text{MnO}_2$  в нейтральной среде описан в работе [8]. Данная реакция представляет определенную сложность для установления механизма зародышеобразования, ибо этот процесс определяется соотношением  $\text{Mn}^{7+}$  и  $\text{Mn}^{2+}$ , идущим на фоне изменения ионной силы и pH раствора. В результате процесс образования зародыша оказывается замаскирован широким распределением конечных частиц по размерам. Выявленная в нашем случае зависимость максимума в спектре поглощения от температуры получения золь (см. п. 3.1) и длительная стабильность оптических свойств свидетельствуют об относительно узком распределении по размерам частиц золь, полученных при низких температурах. Это связано, как представляется в развиваемом ниже подходе, с узкой областью метастабильности при зародышеобразовании в ходе химической конденсации данного вида дисперсной системы.



В работе [12] делается попытка определить размер частиц дисперсной фазы диоксида марганца с помощью электронной микроскопии, однако это затруднено вследствие необходимости подготовки сухого образца, что ведет к агломерации и перекристаллизации частиц. Авторы [11] предлагают кинетическую схему косвенного определения размеров дисперсных частиц, находящихся непосредственно в растворе, которую с известными ограничениями можно распространить на дисперсную систему  $MnO_2$  в воде.

При допущении, что частицы имеют сферическую форму (в действительности доказано [19], что форма химически конденсированных частиц диоксида марганца близка к сферической) и реакция между ними и молекулами восстановителя в растворе диффузионно контролируема, то есть, ее скорость определяется диффузией молекул восстановителя к поверхности  $MnO_2$ , то скорость процесса можно выразить двояко:

$$-dC_0/dt = k \cdot C_0 \cdot C_{red} = k_d \cdot [(MnO_2)_x] \cdot C_{red}.$$

где  $C_0$  – аналитическая концентрация диоксида марганца,  $C_{red}$  – концентрация восстановителя,  $[(MnO_2)_x]$  – концентрация частиц дисперсной фазы,  $x$  – число агломерации.

Так как  $[(MnO_2)_x] = C_0/x$ , можно записать:  $k \cdot x = k_d$ . В диффузионной области константа скорости процесса столкновения частиц и молекул:

$$k_d = 4 \cdot \pi \cdot Na \cdot R \cdot D/1000,$$

где  $D$  – коэффициент диффузии восстановителя и  $R$  – радиус коллоидных частиц (радиусом молекул реагента и коэффициентом диффузии частиц можно пренебречь);  $x$  соотносится с радиусом  $R$  следующим образом:

$$x = 4 \cdot \pi \cdot Na \cdot R^3 \cdot d/(3 \cdot M); \quad (10)$$

где  $M$  – молекулярная масса  $MnO_2$ ,  $d$  – плотность (87 г/моль и 5.0 г/см соответственно), откуда получаем:

$$R = (3 \cdot 10^{-3} M \cdot D/(k \cdot d))^{1/2}. \quad (11)$$

Применяя в качестве восстановителя сульфит натрия при рН 3.3, проводили измерения периода полупревращения  $MnO_2$  в водных растворах при 25 °С. Константы скорости вычисляли по формуле:  $1/\tau_{1/2} = k \cdot [MnO_2]$ . Коэффициент диффузии рассчитывали по методу Нернста-Хаскелла [20]. В табл. 3 приведены результаты вычислений по формулам (10) и (11) и кинетические характеристики процессов для указанных растворов дисперсных частиц.

При повышении температуры реакции сульфита натрия с  $MnO_2$  увеличение константы скорости превосходит эффект, определяемый лишь температурным коэффициентом вязкости, поэтому можно сказать, что реакция не вполне диффузионно контролируема; это особенно заметно для малых частиц. При переходе к более крупным частицам реакция заметнее смещается в диффузионную область, поэтому размеры последних определены точнее. При рассмотрении

Таблица 3

Размеры 2R дисперсных частиц  $MnO_2$   
в зависимости от температуры получения при pH 9.5

№	Температура получения, К	Константа скорости при анализе дисперсности, л/(моль · с)	Средний размер частиц, нм	Числа агломерации (x молекул)
1	345	$4.10 \cdot 10^3$	128	1520000
2	329	$1.73 \cdot 10^4$	62	173000
3	312	$4.92 \cdot 10^4$	32	23700
4	298	$1.095 \cdot 10^5$	18 (экстраполяция)	4200
5	285	$1.093 \cdot 10^5$	10 (экстраполяция)	750

экспериментальной корреляции "температура – константа скорости" и сравнении ее с расчетной зависимостью "радиус частиц – константа скорости" в области крупных частиц, можно заметить, что зависимость  $\ln k(T)$  согласуется с представлениями о кинетике зародышеобразования при различных температурах, однако точка  $k(12^\circ C)$  и отчасти  $k(25^\circ C)$  выпадают из линейной зависимости  $\ln k(T)$ , распространенной на область низких температур. Это доказывает, что для таких частиц реакция с восстановителем лимитируется не взаимной диффузией реагентов, а самой скоростью взаимодействия. Поэтому, рассматривая зависимость "температура образования – радиус частиц", можно заметить, что радиусы частиц менее 20 нм данным методом можно оценить лишь экстраполяцией прямой  $\ln k(T)$ , построенной для высоких  $T$ , в область малых  $T$ , затем по линейной зависимости, связывающей  $\ln k$  с  $\ln R^{1/2}$ , найти значения  $R(12^\circ C)$  и  $R(25^\circ C)$ . Для более точной оценки необходимо либо использовать реагенты с большей константой скорости взаимодействия с (например, радикалы) и применять экспериментальную технику для исследования кинетики быстрых реакций, либо снижать коэффициент диффузии введением инертных загустителей, однако это может привести к изменению механизма структурирования  $MnO_2$ .

Вообще, указанный метод вероятнее дает верхнюю границу частиц по размерам. Однако узкая область метастабильности при химической конденсации данной дисперсной системы наряду с высокой скоростью создания пересыщения (особенно при низких температурах) приводит к тому, что нижняя граница размеров частиц золя достаточно близка к верхней, что в данной

системе обусловлено единовременным образованием практически всех закритических зародышей и последующим их равномерным ростом. В работе [21] свойство образовывать монодисперсные системы отмечено для гидратированных оксидов большинства переходных металлов и, в частности, кобальта.

Для независимой проверки применимости кинетического метода определения размеров частиц золя  $MnO_2$  был применен метод светорассеяния. Турбидиметрически ( $\lambda = 670$  нм) определены размеры частиц мелких фракций (до 80 нм), полученных при температурах близких к комнатной. Расчет проводился по уравнению Рэлея при допущении о сферичности частиц. Метод дал значения размеров на 20-25 % ниже найденных кинетическим методом, что подтверждает вывод о возможностях последнего определять лишь верхние границы распределения фракций дисперсных частиц по радиусам. Вместе с тем, косвенно было доказано предположение о том, что данное распределение для частиц золь  $MnO_2$ , полученных при низких температурах, довольно узко. Для золь, полученных при высоких температурах, закон Рэлея не применим вследствие близости  $R$  к  $\lambda$  и низкой воспроизводимости, а вычисленные в соответствии с ним значения размеров частиц значительно отличаются от полученных кинетическим методом.

Химическая конденсация в данной системе могла бы быть формально рассмотрена как зарождение и рост твердой фазы в жидкости. Восстановление  $MnO_4^-$ -иона инициируется ионом  $HO_2^-$  (дающим активные радикалы) и проходит через возможное образование промежуточных ионов марганца (III); и, хотя до сих пор мы применяли понятие "концентрации"  $MnO_2$ , из-за отсутствия данных о "растворимости" оксида нет возможности выйти на ключевой параметр "пересыщение" ( $C/C_0$ ), характеризующий отклонение системы от равновесия; поэтому для данной системы нельзя корректно применить закономерности, характерные для зарождающегося и растущего кристалла. Отчасти это затруднение решается в случае ионизированных и гидратированных форм диоксида, для которых возможно спрогнозировать гидратную оболочку и рассчитать равновесную концентрацию молекул в растворе (растворимость). Но и при этом ошибка в определении может составлять несколько порядков при том, что сама "растворимость"  $MnO_2$  находится между  $10^{-10}$  -  $10^{-10}$  моль/л, что нельзя признать удовлетворительным для дальнейших расчетов. Тем не менее, этот качественный результат доказывает узость области метастабильности системы при формировании закритического зародыша, высокую скорость создания пересыщения и роста зародышей, узость распределения конечных частиц по размерам и, следовательно, пренебрежимо малую вероятность изотермической перегонки.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Broughton D. B., Wentworth R. L.// J. Am. Chem. Soc. - 1947. - V.69, №4. - P.741.
2. Роде Е. Я. Кислородные соединения марганца. Искусственные соединения, минералы и руды. - М., 1952. - 399 с.

3. Abd El-Salaam K. M.// Z. Phys. Chem (BRD). - 1975. - Bd.95. - S.139.
4. Razouk R. I., Habashy G. M., Kelada N. Ph.// J. Catal. - 1972. - V.25, N<sup>o</sup>2. - P.183.
5. Parida K. M., Kanungo S. B., Sant B. R.// Electrochim. Acta. - 1981. - V.26, N<sup>o</sup>3. - P.435.
6. Садыков В. А., Цырульников П. Г.// Кинет. и катализ. - 1976. - Т.27, N<sup>o</sup>3. - С.618.
7. Kanungo S. B., Parida K. M., Sant B. R.// Electrochim. Acta. - 1981. - V.26, N<sup>o</sup>8. - P.1157.
8. Morgan J. J., Stumm W.// J. Colloid. Sci. - 1964 - N<sup>o</sup>19. - P.347.
9. Бабко А. К., Пятницкий И. В. Количественный анализ. - М., 1968. - 496 с.
10. Сычев А. Я., Исак В. Г., Чан Тхи Тхань Фыонг// Ж.физ.химии. - 1984. - Т.58, N<sup>o</sup>9. - С.2331.
11. Henglein A., Lilie J.// J. Am. Chem. Soc. - 1981. - V.103, N<sup>o</sup>5. - P.1059.
12. Lume-Pereira C., Baral S., Henglein A., Janata E.// J.Phys.Chem. - 1985. - V.89, N<sup>o</sup>26. - P.5772.
13. Baral S., Lume-Pereira C., Janata E., Henglein A.// J.Phys.Chem. - 1985. - V.89, N<sup>o</sup>26. - P.5778.
14. Садыков В. А., Цырульников П. Г.// Кинет. и катализ. - 1977. - Т.28, N<sup>o</sup>1. - С.137.
15. Lee D. G., Moylan C. R., Takatoshi Hayashi, Brauman J.I.// J.Am.Chem.Soc. - 1987. - V.109, N<sup>o</sup>10. - P.3003.
16. Краткий справочник физико-химических величин. - Л., 1983. - 232 с.
17. Казарновский И. А., Липихин Н. П.// Докл. АН СССР. - 1972. - Т.207, N<sup>o</sup>1. - С.107.
18. Лурье Ю. Ю. Справочник по аналитической химии. - М., 1989. - 448 с.
19. Manganese dioxide symposium (Proceedings). - Cleveland (Ohio). - 1981. - 717 p.
20. Рид Р., Праусниц Дж., Шервуд Т. Свойства газов и жидкостей: Справочник. - Л., 1982. - 92 с.
21. Дяков В. Е., Пурмаль А. П., Травин С. О.// Хим.физика. - 1989. - Т.8, N<sup>o</sup>5. - С.670.