

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ СМЕСИ ОСНОВНЫХ КАРБОНАТОВ ЦИНКА И КОБАЛЬТА С ОРТОФОСФОРНОЙ КИСЛОТОЙ

Л. Н. Щергов, Н. М. Антрапцева

Ортофосфаты цинка — кобальта состава $Zn_{3-x}Co_x(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ были получены при взаимодействии водного раствора двухзамещенного ортофосфата аммония со смесью растворов сульфатов цинка и кобальта. Цель данной работы — определить возможность и условия их образования при взаимодействии ортофосфорной кислоты с механической

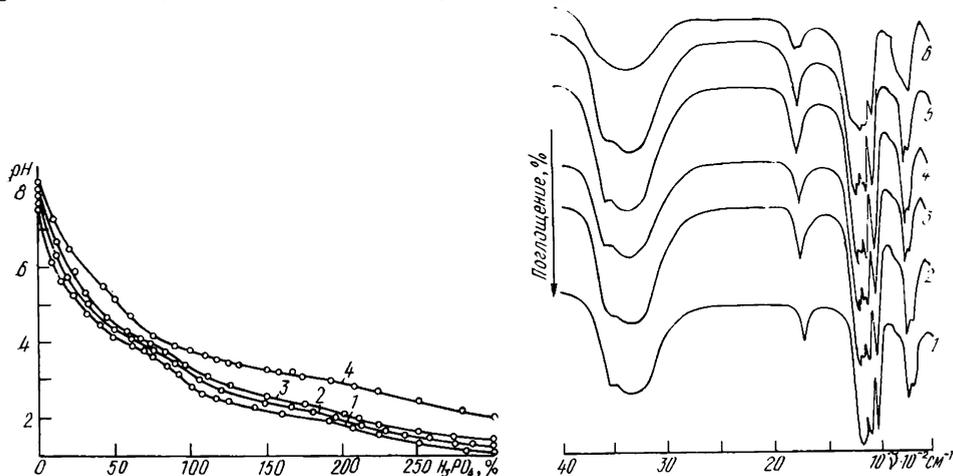


Рис. 1. Нейтрализация суспензии смеси основных карбонатов цинка и кобальта ортофосфорной кислотой концентрации 87 (1, 4), 60 (2) и 40 % (3) при температуре 25 (1—3) и 80° (4) (количество H_3PO_4 приведено из расчета на трехзамещенные ортофосфаты).

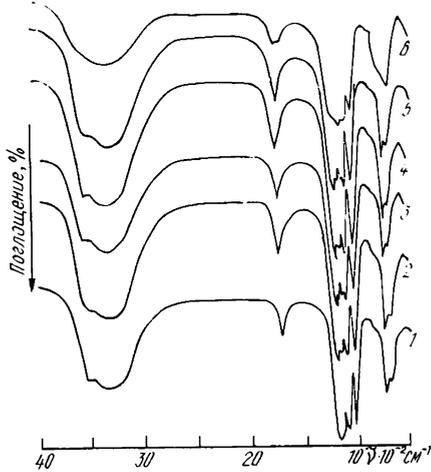


Рис. 2. ИК-спектры поглощения $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ (1), двойных ортофосфатов цинка — кобальта, полученных при $n=9,00$ (2), 4,00 (3), 2,33 (4), 2,00 (5), и твердой фазы, выделенной при $n=1,00$ (6).

смесью основных карбонатов цинка и кобальта. Необходимо было также изучить природу образования двойных ортофосфатов цинка — кобальта.

В качестве исходных компонентов использовали ортофосфорную кислоту (64,13 % P_2O_5) и основные карбонаты цинка (73,31 % ZnO) и кобальта (68,32 % CoO) квалификации «ч.». Методика опытов аналогична описанной в работе [1]. Она заключалась в том, что в реакционный сосуд подавали одновременно при непрерывном перемешивании механическую смесь тщательно растертых основных карбонатов цинка и кобальта, взятых в определенном отношении $ZnO : CoO$ (n), и ортофосфорную кислоту. ИК-спектры поглощения записывали в диапазоне 4000—400 cm^{-1} с помощью спектрофотометра «Specord 75-IR». Образцы для съемки готовили в виде таблеток с KBr (0,3 мас. % образца).

Потенциометрические кривые нейтрализации суспензии смеси основных карбонатов цинка и кобальта (10 г смеси в 100 мл воды) ортофосфорной кислотой концентрации 87,60 и 40 % не позволяют четко определить область значений pH, при которых образуются средние ортофосфаты (рис. 1). Данные химического анализа твердой фазы, выделенной при различных pH, показали (табл. 1), что взаимодействие при pH 3,4—3,2 характеризуется образованием осадков с молярным отношением суммы окислов металлов к P_2O_5 ($\Sigma MeO : P_2O_5 = 3,11—3,06$), несколько превышающим значение, соответствующее средним ортофосфатам (3,00). Рентгенографическими исследованиями этих образцов установлено наличие в них механической смеси двух

рН	Содержание в осадке, мас. %				$\Sigma \text{MeO}:\text{P}_2\text{O}_5$	Состав твердой фазы	
	ZnO	CoO	P_2O_5	H_2O		валовой	фазовый
3,4	35,62	17,41	30,71	15,32	3,11	$2,03\text{ZnO} \cdot 1,07\text{CoO} \cdot 1,00\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 3,94\text{H}_2\text{O}$	Механическая смесь двойного ортофосфата и основного фосфата цинка
3,2	35,97	17,08	31,12	15,89	3,06	$2,02\text{ZnO} \cdot 1,04\text{CoO} \cdot 1,00\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 4,03\text{H}_2\text{O}$	
3,0	36,13	16,84	31,62	16,30	3,01	$2,00\text{ZnO} \cdot 1,01\text{CoO} \cdot 1,00\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 4,06\text{H}_2\text{O}$	Двойные ортофосфаты со структурой типа орторомбического гопента ($\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)
2,9	36,30	16,50	31,74	16,08	2,99	$2,00\text{ZnO} \cdot 0,99\text{CoO} \cdot 1,00\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 4,01\text{H}_2\text{O}$	
2,8	36,37	16,46	31,80	16,17	2,98	$1,99\text{ZnO} \cdot 0,99\text{CoO} \cdot 1,00\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 4,01\text{H}_2\text{O}$	
2,7	36,43	16,32	31,83	16,20	2,98	$2,00\text{ZnO} \cdot 0,98\text{CoO} \cdot 1,00\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 4,02\text{H}_2\text{O}$	
2,6	36,69	16,23	31,93	16,27	2,97	$2,01\text{ZnO} \cdot 0,96\text{CoO} \cdot 1,00\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 4,02\text{H}_2\text{O}$	
2,5	37,60	15,91	32,12	16,20	2,99	$2,05\text{ZnO} \cdot 0,94\text{CoO} \cdot 1,00\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 3,98\text{H}_2\text{O}$	
2,0	44,16	9,87	32,22	16,24	2,97	$2,39\text{ZnO} \cdot 0,58\text{CoO} \cdot 1,00\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 3,97\text{H}_2\text{O}$	
1,8	44,81	9,62	32,36	16,31	2,97	$2,41\text{ZnO} \cdot 0,56\text{CoO} \cdot 1,00\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 3,97\text{H}_2\text{O}$	
1,5	40,08	15,13	34,51	16,44	2,85	$2,02\text{ZnO} \cdot 0,83\text{CoO} \cdot 1,00\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 3,76\text{H}_2\text{O}$	Механическая смесь двойного ортофосфата и $\text{CoHPO}_4 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$

Таблица 2

Зависимость состава твердой фазы от соотношения исходных компонентов ($t=80^\circ$, рН 2,9, H_3PO_4 — 60 %)

Количество исходных карбонатов, мол. %		$\text{ZnO}:\text{CoO}$	Содержание, мас. %				$\Sigma \text{MeO}:\text{P}_2\text{O}_5$	Состав твердой фазы	
ZnO	CoO		ZnO	CoO	P_2O_5	H_2O		валовой	фазовый
100,0	—	10,00	53,66	—	31,27	15,94	3,00 : 1,00	$3,00\text{ZnO} \cdot 1,00\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 4,00\text{H}_2\text{O}$	Орторомбический гопент $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
90,0	10,0	9,00	47,32	5,95	31,42	16,19	2,99 : 1,00	$2,63\text{ZnO} \cdot 0,36\text{CoO} \cdot 1,00\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 4,04\text{H}_2\text{O}$	Двойные ортофосфаты со структурой типа орторомбического гопента ($\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)
80,0	20,0	4,00	43,56	9,72	31,52	16,20	2,99 : 1,00	$2,41\text{ZnO} \cdot 0,58\text{CoO} \cdot 1,00\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 4,03\text{H}_2\text{O}$	
70,0	30,0	2,33	37,72	15,01	31,49	16,32	3,00 : 1,00	$2,10\text{ZnO} \cdot 0,90\text{CoO} \cdot 1,00\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 4,01\text{H}_2\text{O}$	
66,6	33,3	2,00	36,12	16,55	31,57	16,30	3,00 : 1,00	$2,00\text{ZnO} \cdot 1,00\text{CoO} \cdot 1,00\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 4,01\text{H}_2\text{O}$	
60,0	40,0	1,50	32,94	19,27	32,09	16,74	2,95 : 1,00	$1,77\text{ZnO} \cdot 1,18\text{CoO} \cdot 1,00\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 4,08\text{H}_2\text{O}$	Механическая смесь двойного ортофосфата цинка—кобальта и $\text{CoHPO}_4 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$
50,0	50,0	1,00	30,67	23,63	33,60	17,57	2,89 : 1,00	$1,41\text{ZnO} \cdot 1,48\text{CoO} \cdot 1,00\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 3,65\text{H}_2\text{O}$	
40,0	60,0	0,67	25,63	30,90	35,89	17,87	2,87 : 1,00	$1,24\text{ZnO} \cdot 1,63\text{CoO} \cdot 1,00\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 3,92\text{H}_2\text{O}$	
33,3	66,6	0,50	20,88	34,42	36,50	18,39	2,78 : 1,00	$1,00\text{ZnO} \cdot 1,78\text{CoO} \cdot 1,00\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 3,97\text{H}_2\text{O}$	Механическая смесь $\text{CoHPO}_4 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ и двойного ортофосфата цинка—кобальта
30,0	70,0	0,43	20,11	35,13	38,73	18,67	2,62 : 1,00	$0,90\text{ZnO} \cdot 1,72\text{CoO} \cdot 1,00\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 3,81\text{H}_2\text{O}$	
20,0	80,0	0,25	15,74	38,48	39,13	19,32	2,56 : 1,00	$0,70\text{ZnO} \cdot 1,86\text{CoO} \cdot 1,00\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 3,89\text{H}_2\text{O}$	
10,0	90,0	0,11	10,46	39,01	39,45	19,81	2,53 : 1,00	$0,46\text{ZnO} \cdot 1,87\text{CoO} \cdot 1,00\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 3,96\text{H}_2\text{O}$	
—	100,0	0	—	41,35	40,74	19,74	1,99 : 1,00	$1,99\text{CoO} \cdot 1,00\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 4,00\text{H}_2\text{O}$	$\text{CoHPO}_4 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$

кристаллических фаз, в которой наряду с основным компонентом, идентифицированным как средний ортофосфат цинка — кобальта, присутствуют дифракционные максимумы, характеризующие основной ортофосфат цинка.

Мольное отношение $\Sigma\text{MeO} : \text{P}_2\text{O}_5$ в осадках, полученных при рН 3,0—1,8, наиболее соответствует средним ортофосфатам. Рентгенофазовый анализ обнаруживает присутствие в них единственной кристаллической фазы, соответствующей фазе двойных ортофосфатов цинка — кобальта со структурой орторомбического гопейта. ИК-спектроскопические исследования этих соединений (рис. 2, кривые 3, 5) показали полную идентичность конфигурации ИК-спектров поглощения полученных ортофосфатов цинка — кобальта со спектрами хорошо изученного в структурном и спектральном отношении гопейта, что также является подтверждением их изоструктурности. Однако при рН 3,0—2,5 осаждаются ортофосфаты состава $\text{Zn}_2\text{Co}(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, а при 2,0—1,8— $\text{Zn}_{2,4}\text{Co}_{0,6}(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (см. табл. 1). Осаждение при рН 1,5 приводит к увеличению содержания P_2O_5 в твердой фазе. Мольное отношение $\Sigma\text{MeO} : \text{P}_2\text{O}_5$ при этом уменьшается до 2,85, что характеризует появление в осадке примеси более кислых фосфатов. На рентгенограммах этих образцов присутствуют рефлексы, подтверждающие наличие двух кристаллических фаз: двойного ортофосфата со структурой орторомбического гопейта и, судя по интенсивностям дифракционных максимумов, незначительного количества $\text{CoHPO}_4 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$.

Концентрация исходной ортофосфорной кислоты в пределах 30—87 % H_3PO_4 не влияет на состав образующихся средних ортофосфатов цинка — кобальта, за исключением незначительного увеличения содержания воды в кристаллогидратах (до 4,12 моль) с понижением концентрации кислоты.

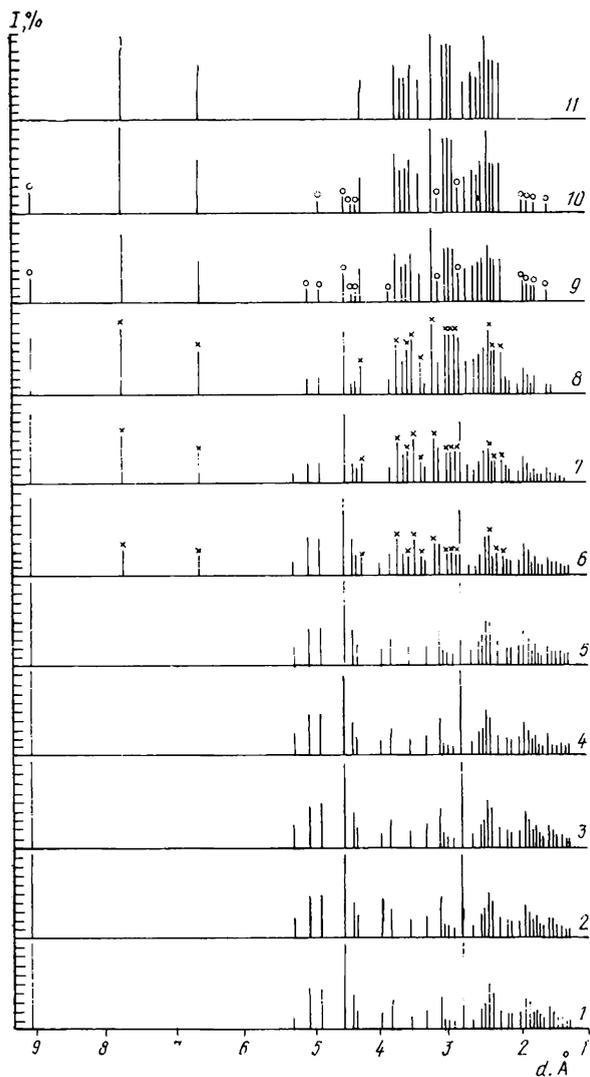
Влияние температуры взаимодействия на состав образующихся ортофосфатов сказывается лишь в незначительном (около 1,2 отн. %) изменении содержания цинка и кобальта в них при повышении температуры от 25 до 80 °.

Учитывая изоструктурность полученных ортофосфатов цинка — кобальта с орторомбическим гопейтом, а также структурные особенности последнего, можно сделать предположения относительно особенностей образования двойных ортофосфатов, представляющих собой твердые растворы замещения на основе $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. По данным рентгеноструктурного анализа [2], в структуре $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 1/3 от общего числа атомов цинка находится в шестерной координации, и его формулу можно представить в виде $\text{Zn}_2\text{Zn}(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Приняв во внимание возможность изоморфного замещения цинка и кобальта друг другом как ионов, обладающих близкими радиусами (0,890 — 0,885 Å [3] соответственно), а также тенденцию кобальта (II) к шестерной координации, можно предположить, что ортофосфаты цинка — кобальта $\text{Zn}_{3-x}\text{Co}_x(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ образуются в результате частичного или полного изоморфного замещения кобальтом лишь одного атома цинка, находящегося в шестерной координации. Тогда предельным случаем замещения без нарушения кристаллической структуры соединения в целом, отвечающим образованию твердого насыщенного раствора, должен быть двойной ортофосфат состава $\text{Zn}_2\text{Co}(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (расчетное содержание кобальта в пересчете на CoO составляет 16,59 %). Следовательно, увеличение содержания кобальта в твердой фазе выше 16,59 % CoO должно объясняться образованием примесной фазы.

Для подтверждения данного предположения была проведена серия опытов, в которой ортофосфаты цинка — кобальта получали при следующих условиях: рН процесса — 2,9, температура — 80°, концентрация H_3PO_4 — 60 %. Количества основных карбонатов цинка и кобальта в исходной смеси выбирали с таким расчетом, чтобы содержание ZnO и CoO (мол. %) изменялось в интервале 0—100 %, то есть чтобы мольное отношение принимало значения от 10 до 0 (10 — соот-

ветствует осаждению только с карбонатом цинка, 0 — с карбонатом кобальта).

Результаты химического анализа образующейся твердой фазы показали закономерное изменение содержания ZnO и CoO при взаимодействии в области $9,00 \geq n \geq 2,00$ (табл. 2). Количество кобальта при этом увеличивается с 5,95 до 16,55 % (в пересчете на CoO). Содержание P_2O_5 , H_2O , а также мольное отношение $\Sigma MeO : P_2O_5$ в осадке



остается практически постоянным и соответствует средним ортофосфатам состава $Zn_{3-x}Co_x(PO_4)_2 \times 4H_2O$ ($0,36 \leq x \leq 1,00$). Дальнейшее увеличение содержания кобальта в исходной смеси основных карбонатов выше 40,0 мол. % ($1,50 \geq n \geq 0,11$) приводит к значительным изменениям в составе образующегося осадка. Помимо увеличения содержания Co и уменьшения Zn заметно возрастает количество P_2O_5 и воды. Мольное отношение $\Sigma MeO : P_2O_5$ уменьшается и при $n=0,11$ становится равным 2,53 : 1,00 (см. табл. 2), что характеризует появление в осадке примеси более кислого фосфата — двухзамещенного ортофосфата кобальта.

Рис. 3. Штрихрентгенограммы твердой фазы, полученной при соотношении исходных компонентов, равном 10,00 (1), 9,00 (2), 4,00 (3), 2,33 (4), 2,00 (5), 1,50 (6), 1,00 (7), 0,67 (8), 0,43 (9), 0,25 (10) и 0 (11) (\times — $CoHPO_4 \cdot 1,5 H_2O$, \circ — $Zn_{3-x}Co_x(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$).

Рентгенографические исследования твердых продуктов подтвердили различия в их фазовом составе. Идентификация соединений, выделенных при $9,00 \geq n \geq 2,00$, свидетельствует о присутствии единственной кристаллической фазы, которой являются ортофосфаты структуры орторомбического гопейта с переменным содержанием цинка и кобальта (рис. 3). Рентгенограммы продуктов, полученных при $1,5 \geq n \geq 0,11$, указывают на присутствие кроме двойных ортофосфатов примесной фазы, которая идентифицирована на основании рентгенометрических данных [4] как $CoHPO_4 \cdot 1,5H_2O$. Появление $CoHPO_4 \cdot 1,5H_2O$ соответствует взаимодействию при содержании кобальта в исходной смеси карбонатов 40 мол. % ($n=1,50$). Содержание кобальта в выделенной твердой фазе равно 19,27 % CoO, то есть превышает его расчетное содержание (16,59 %) в полностью замещенном кобальтом координационном полиэдре ортофосфата, соответствующем составу пре-

дельно насыщенного твердого раствора $Zn_2Co(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$. Количество новой кристаллической фазы в составе осадка увеличивается с изменением n до 0,67 (см. рис. 3 и табл. 2), о чем свидетельствует возрастающая интенсивность пиков, характерных для $CoHPO_4 \cdot 1,5H_2O$, и увеличивающееся содержание кобальта в осадке. При $n=0,50$ $CoHPO_4 \cdot 1,5H_2O$ присутствует в продуктах взаимодействия уже как основная фаза, а ортофосфат цинка — кобальта выступает в качестве примеси. Значительные изменения в структуре, происходящие в результате появления примесной фазы, фиксируются и на ИК-спектрах этих образцов (см. рис. 2, кривая б).

Таким образом, предположения о граничности образования ортофосфатов цинка — кобальта и возможном появлении в составе твердых продуктов примесной фазы, сделанные на основании структурных особенностей $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$, полностью подтвердились. Это также свидетельствует об изоструктурности орторомбического гопейта и выделенных ортофосфатов цинка — кобальта и подтверждает их природу как твердых растворов замещения на основе $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$.

Таблица 3

Влияние замещения цинка кобальтом на колебания координированных молекул воды в структуре двойных ортофосфатов

Состав образца	ZnO:CoO	ν_{OH} , см ⁻¹		E, ккал/моль	
		$[Me^{2+} \dots -OH_2 \dots OPO_3]$	$[Me^{2+} \dots -OH_2 \dots OH_2]$	$(OH_2 \dots OPO_3)$	$(OH_2 \dots \dots OH_2)$
$Zn_2Zn(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$	10,00	3300	3524	6,36	2,80
$Zn_{2,63}Co_{0,36}(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$	9,00	3262	3516	7,02	2,96
$Zn_{2,41}Co_{0,58}(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$	4,00	3252	3510	7,05	3,01
$Zn_{2,10}Co_{0,90}(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$	2,33	3243	3505	7,25	3,09
$Zn_{2,00}Co_{1,00}(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$	2,00	3240	3500	7,28	3,18

Проследить влияние замещения цинка кобальтом в исходном $Zn_2Zn(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ можно, проанализировав изменение положения максимумов полос поглощения валентных колебаний гидроксильных групп и катионной подрешетки октаэдра (табл. 3). Так, с увеличением содержания кобальта наблюдается смещение максимумов полос поглощения валентных колебаний ОН-групп координированных молекул воды в низкочастотную область. Энергия водородных связей, реализуемых в кристалле, оцененная согласно [5], по этому смещению также увеличивается при переходе от $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ к $Zn_2Co \cdot (PO_4)_2 \cdot 4H_2O$. Возрастает и различие в энергиях водородных связей, осуществляемых в кристаллогидрате различными ОН-группами молекул воды, которое составляет 3,56 ккал/моль для $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ и 4,10 ккал/моль для $Zn_2Co(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$. Подобное явление, характеризующее природу катиона, можно объяснить более сильным поляризующим воздействием кобальта на воду [6].

Помимо смещения частот валентных колебаний ОН-групп молекул воды на ИК-спектрах двойных ортофосфатов регистрируется смещение полос поглощения, характеризующих колебания катионной подрешетки октаэдра, в сторону более высоких частот. При переходе от $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ к $Zn_2Co(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ наблюдается смещение частот поглощения с 310, 270, 255, 220 до 318, 275, 265, 225 см⁻¹ соответственно, что согласуется с уменьшением атомной массы этих ортофосфатов. Влияние катиона, находящегося в координационном полиэдре, на внутренние колебания аниона практически не сказывается (см. рис. 2), так как, согласно структурным данным, для $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ и, следовательно, для изоструктурных ему ортофосфатов цинка — кобальта только две кислородные вершины каждого октаэдра являются общими с PO_4 -тетраэдрами.

Таким образом, установлена возможность получения ортофосфатов цинка — кобальта $Zn_{3-x}Co_x(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ ($0,36 \leq x \leq 1,00$). Доказана индивидуальность синтезированных двойных ортофосфатов и объяснена граничность их образования получением предельно насыщенного твердого раствора состава $Zn_2Co(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$. Показано, что условия их получения зависят от pH и соотношения исходных компонентов в значительно большей степени, чем от концентрации ортофосфорной кислоты и температуры.

1. Щегров Л. Н., Дзюба Е. Д. Способ получения двухзамещенного ортофосфата никеля. — Журн. прикл. химии, 1972, 45, № 5, с. 937—941.
2. Whitaker A. The crystal structure of hopeite $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$. — Acta crystallogr., 1975, 31, N 8, p. 2026—2035.
3. Shannon R. D., Prewitt C. T. Revised values of effective ionic radii. — Ibid., 1970, 26, N 7, p. 1046—1048.
4. Index Powder Diffraction File, ASTM, Published by the joint Committee on Powder Diffraction Standards. Pennsylvania, 1973, p. 22—222.
5. Соколов Н. Д. Водородная связь. — Успехи физ. наук, 1955, 57, № 2, с. 205—207.
6. Щегров Л. Н. О закономерностях обезвоживания кристаллогидратов на примере трехзамещенных ортофосфатов двухвалентных металлов. — Журн. неорган. химии, 1975, 20, с. 998—1001.

Украинская сельскохозяйственная академия,
Киев

Поступила
16.12.82

УДК 543:622.341.2

КИНЕТИКА РАСТВОРЕНИЯ ОКСИДНЫХ МАРГАНЦЕВЫХ МИНЕРАЛОВ В РАСТВОРЕ СУЛЬФОСАЛИЦИЛОВОЙ КИСЛОТЫ

А. С. Рылькова, Ю. И. Усатенко

Для большинства природных минералов марганца недостаточно сведений о кинетике их растворения, в частности нет данных о растворимости в сульфосалициловой кислоте. Нами исследованы образцы пиролюзита MnO_2 , манганита $MnO_2 \cdot Mn(OH)_2$ и минералов группы псиломелан — вернадита $mMnO \cdot MnO_2 \cdot nH_2O$ и $MnO_2 \cdot H_2O$, выделенные из руд Никопольского и Чиатурского месторождений. Минеральный состав этих образцов определен по результатам химического, термографического, рентгеноструктурного и микроскопического анализов.

Метод определения манганита, основанный на отделении пиролюзита и псиломелана от манганита в 20 %-ном растворе иодида калия, 0,3—0,4 М по уксусной кислоте, в присутствии 1,5—1,7 г ЭДТА, был предложен ранее [1]. Некоторые органические кислоты взаимодействуют с соединениями марганца с образованием комплексов [2]. Нами установлено, что лимонная, винная и сульфосалициловая кислоты на холоду почти не реагируют с оксидными минералами марганца. Щавелевая кислота на холоду (Т:Ж=1:500, перемешивание 10 мин, концентрация — 0,5—1,0 %-ные растворы) извлекает в раствор марганец из пиролюзита на 58,9—84,1 %, из манганита на 37,6—54,1 % и из псиломелана на 100—100%. При 90° 10 %-ные растворы лимонной, винной и сульфосалициловой кислот за 15 мин (Т:Ж=1:500) извлекают марганец из пиролюзита на 90; 50 и 28 % соответственно, из манганита на 85; 90 % и из псиломелана на 90; 90 и 95 %. Наименьшая растворимость пиролюзита — в 10 %-ном растворе сульфосалициловой кислоты. Эта кислота выбрана нами для селективного разделения оксидных минералов. Экспериментально установили, что растворимость оксидных минералов в растворе сульфосалициловой кислоты увеличивается с повышением концентрации и температуры раст-