

酸和氧化还原剂对二氧化锰溶解度的影响

涂仕华

(农业部长江上游农业资源与环境重点开放实验室,
四川省农业科学院土壤肥料研究所, 成都 610066)

摘要 由于土壤中锰的有效性随 pH 和 Eh 的变化而变化, 利用土壤测试方法得到的锰素营养丰缺指标, 通常难以代表田间锰素营养的实际状况。然而, 在应用土壤 pH 和氧化锰溶解度的关系时, 某些文献的不确切解释, 引起一些误解。本实验研究了在浓 HCl、HNO₃ 和 H₂SO₄ 及其稀溶液的不同浓度情况下对二氧化锰-水钠锰矿(MnO₂) 的溶解能力和机理, 以及三种卤素还原剂(KCl、KBr 和 KI) 在两种 pH 值条件下对 MnO₂ 的还原能力, 从实验上和理论上进一步阐明了 pH 和 Eh 对 MnO₂ 溶解度的影响。

实验结果表明, 在浓 HCl 中, MnO₂ 能被 Cl⁻ 迅速还原而溶解。而在浓 HNO₃ 和 H₂SO₄ 溶液中, MnO₂ 不能被酸所直接溶解, 只能被酸中的 H₂O 缓慢还原, 放置两年后反应仍未到达终点。在稀酸溶液中, 当 H⁺ 强度小于 0.5 mol L⁻¹ (pH > 1.0) 时, 三种强酸对 MnO₂ 都无明显的溶解能力; 当 H⁺ 强度 > 1.0 mol L⁻¹ 时, HCl 对 MnO₂ 的溶解能力显著地高于 HNO₃ 和 H₂SO₄。三种卤盐溶液对 MnO₂ 的还原能力为 KI > KBr > KCl, 并随 pH 的降低和浓度的升高而增强。当 pH > 3 时, KCl 对 MnO₂ 的还原能力极弱; 而无论 pH 高低 (pH3 或 pH5), KI 在很低浓度 (0.001 mol L⁻¹) 时都能有效地还原 MnO₂。上述结果说明, 如果二氧化锰不被还原, 仅改变 pH 则很难被溶解。然而, 在较高 pH 条件下, 如有强还原剂存在, 也有相当量的 MnO₂ 被还原。低 Eh 和 pH 条件下最有利于 MnO₂ 的还原。

关键词 锰; 二氧化锰; pH; Eh; 还原

中图分类号 S153 **文献标识码** A

在植物的必需元素中, 锰的土壤化学和生物化学反应最为复杂, 由于土壤中锰的氧化物常以非化学计量的混合价态形式(即以 +4 价为主, 并有相当比例 +3 和 +2 价) 存在^[1], 土壤锰的化学平衡稳定性差, 易受环境条件的变化而随时改变反应的速率和方向。在轻度还原条件下, 氧化锰即开始被还原成 Mn²⁺, 在氧化条件下又重新被氧化, 并随土壤 pH 的变化而形成一系列的锰矿物^[2], 这些反应给土壤锰的有效性预测带来困难。到目前为止所采用的土壤测试方法所获得的锰素营养丰缺指标, 无论是速效锰, 还是易还原态锰, 往往难以代表田间变化条件下锰的营养状况。无数实验表明, 土壤锰的测定值与作物反应的相关性, 和其他植物必需元素相比, 都是最差的。

在化学反应中, 由于锰可以通过 3d 空轨道接受电子, 也可部分或全部失去 s 和 3d 电子, 因而其氧化价态可在 +1 价到 +7 价之间变化^[1]。然而, 在

自然界中, 锰的氧化价态为 +2、+3 和 +4 价^[3]。Mn(II) 可以离子态存在土壤溶液中, 被吸附在土壤胶体表面, 以有机络合物存在, 或被结合在土壤有机质中。前三种形态存在的锰是作物锰营养的速效来源。Mn(III) 和 Mn(IV) 主要以氧化物形态存在, 形成土壤中近 20 种不同晶体结构和理化性质的氧化物^[2,4], 分别存在于不同类型的土壤中。在氧化条件下, 植物难以直接利用这些氧化物。当土壤处于还原或局部还原的条件下, 这些氧化物被还原成 Mn²⁺, 变为植物可利用的形态。各种氧化物被还原的程度, 除了土壤 pH 和 Eh 值外, 还取决于锰矿物的晶型、结晶程度、Mn(II) 和 Mn(III) 在晶格中所占的比例大小, 以及锰矿物形成后老化时间的长短。通常, 无定形晶体, 晶格中占有较大比例的 Mn(II), 或新成形的锰矿物较易还原。在适宜的土壤条件下, 可被优先还原成 Mn(II) 的氧化物在习惯上被称为易还原性锰。

受土壤的氧化还原状况的影响, 三种价态(+ 2、+ 3 和+ 4 价)的锰可以相互转化。高 pH 和 Eh 通常有利于形成难溶性锰氧化物, 而低 pH 和 Eh 则有利于溶液中的 Mn(II) 浓度的增加。然而, 在高 pH 和低 Eh 或低 pH 和高 Eh 的情况下, Mn(II)-MnO₂ 体系中的 Mn(II) 和 MnO₂ 又是怎样相互转化的呢? 在土壤化学文献中, 常用 pH-pe 图来描述各种氧化态锰及其化合物之间的关系^[5]。然而, pH-pe 图更属于可能性描述, 在非平衡系统(如土壤)中应用性较差。美国著名土壤化学教授 Lindsay 根据 MnO₂ 被还原成 Mn²⁺ 的化学反应方程式: $MnO_2(s) + 2H^+ \rightleftharpoons Mn^{2+} + 1/2O_2 + H_2O$, 推算出土壤溶液中 Mn²⁺ 的浓度随 pH 每降低 1 个单位而增加 100 倍^[6]。20 世纪 80 年代末, Mengel 和 Kirkby 在他们所编著的具有影响性的植物营养专著《Principles of Plant Nutrition》^[7] 中沿用了这个结论。该结论一直被一些学者所引用至今, 引起了一些混淆。

因此, 本研究的目的主要是探讨溶液 pH 和 Eh 对人工合成的水钠锰矿(MnO₂) 还原程度的影响, 并从理论上进一步阐明 pH 和 Eh 与 MnO₂ 溶解度的关系。

1 材料与方法

1.1 水钠锰矿(MnO₂) 的制备

水钠锰矿是按照 McKenzie 所用的方法制备的^[8]。将 0.5 mol KMnO₄ 溶于 1.25 L 水中, 在煮沸和充分搅拌中慢慢滴入 1.0 mol 浓 HCl。继续煮沸 10 min 后用 Whatman42 号滤纸抽滤洗涤沉淀至无紫红色为止。风干样品, 磨细待用。样品经 X-衍射(XRD) 分析和 database 查询, 衍射谱特征峰与水钠锰矿一致。

1.2 三种强酸对 MnO₂ 溶液的影响

实验分为定性观察和定量分析研究两部分。定性观察是将 50 mg 水钠锰矿分别置于盛有 2 ml 37% HCl、70% HNO₃ 或 98% H₂SO₄ 的试管中, 定期观察 MnO₂ 的减少和溶液颜色的变化情况, 直到两年为止。在定量实验中, 将 50 mg MnO₂ 分别置于盛有 50 ml H⁺ 强度分别为 0.001、0.01、0.1、0.5 和 1.0 mol L⁻¹ HCl、HNO₃ 或 H₂SO₄ 溶液的三角瓶中, 振荡 30 min, 用孔隙直径为 0.025 μm 的硝酸纤维膜加压

过滤。用反应后的 MnO₂ 悬液测定 pH 和 Eh, 滤液中的锰用原子吸收光谱法测定。

1.3 三种卤素还原剂(Eh) 和 pH 对 MnO₂ 的影响

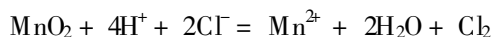
将 50 mg MnO₂ 分别置于盛有 50 ml 浓度为 0.001、0.01、0.1、0.5 和 1.0 mol L⁻¹ KCl、KBr 和 KI 溶液的三角瓶中。实验分为两组, 第一组在反应过程中用 0.1 mol L⁻¹ KH₂PO₄+ K₂HPO₄ 缓冲液调节并保持 pH 为 5.0, 第二组用 0.1 mol L⁻¹ KH₂PO₄+ H₃PO₄ 溶液调节并保持 pH 为 3.0, 反应在电磁力搅动下进行 30 min。测定溶液 Eh, 用孔隙直径为 0.025 μm 的硝酸纤维膜加压过滤, 滤液中的锰用原子吸收光谱法测定。

2 结果与讨论

2.1 三种强酸对 MnO₂ 的影响

在浓 HCl、HNO₃ 和 H₂SO₄ 中, MnO₂ 的反应速率和机理各不相同。在定性实验中, 我们观察到, 当把 MnO₂ 加入浓 HCl 中, 反应瞬间完成, MnO₂ 完全消失而放出刺鼻的气体, 溶液变为浅绿色。而在浓 HNO₃ 和 H₂SO₄ 中, 在刚开始的几天内都观察不到任何明显变化。一周后 H₂SO₄ 溶液呈现出微粉红色, 这是 MnSO₄ 的颜色, 表明有一定量的 Mn²⁺ 被溶解出来, 其 Mn²⁺ 的浓度达到肉眼可以观察到的显色水平。在 HNO₃ 溶液中, 几个月后才观察到这一变化。装有 HNO₃ 和 H₂SO₄ 的试管在密封条件下保持两年后, 溶液的颜色有所加深, 但 MnO₂ 仍未完全溶解。

HCl 对 MnO₂ 的溶解机理是通过 Cl⁻ 的还原作用进行的:



MnO₂ 得到电子被还原成 Mn²⁺, 而 Cl⁻ 失去电子被氧化成 Cl₂。这一反应在化学实验室被用来制取氯气^[9]。与 HCl 不同, HNO₃ 和 H₂SO₄ 分子中的 N(V) 原子和 S(VI) 原子已达到各自最高氧化价态, 不可能再进一步失去电子。因此, HNO₃ 和 H₂SO₄ 不具还原能力。虽然 HNO₃ 和 H₂SO₄ 都是氧化剂, 但二者都不具备将 MnO₂ 中的 Mn(IV) 氧化成更高的氧化价态的能力。这两种酸中的 MnO₂ 是被 H₂O 还原的^[10]。在 MnO₂-H₂O 系统中, 当 pH < 3.5 时, H₂O 成为一种弱还原剂, 所以其还原反应速度慢, 两年后反应仍未到达终点。

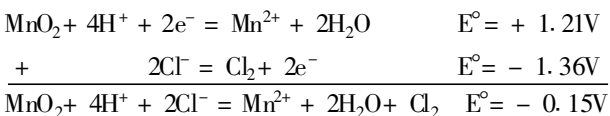
表 1 盐酸、硝酸和硫酸浓度对 MnO_2 溶解度的影响
 Table 1 Effect of concentration of HCl, HNO_3 and H_2SO_4 on solubility of MnO_2

H ⁺ 强度 H ⁺ ion strength (mol L ⁻¹)	pH	Eh (mV)	pH+ pe	溶解的锰 Mn ²⁺ in solution (Mn, g kg ⁻¹ MnO ₂)
HCl				
0.001	3.11	567	12.7	0 c ¹⁾
0.01	2.00	609	12.3	0.02 c
0.1	1.02	614	11.1	0.06 c
0.5	< 1	616	—	0.57 b
1.0	< 1	621	—	2.64 a
HNO_3				
0.001	3.21	598	13.3	0 c
0.01	2.02	626	12.6	0.01 c
0.1	0.98	643	11.9	0.07 c
0.5	< 1	732	—	0.45 b
1.0	< 1	716	—	1.24 b
H_2SO_4				
0.001	2.80	600	13.00	0 c
0.01	2.05	641	12.9	0.03 c
0.1	1.04	666	12.3	0.06 c
0.5	< 1	733	—	0.52 b
1.0	< 1	696	—	0.89 b

1) 平均值后字母相同时表示差异不显著 ($p < 0.05$) Means with the same letter in each column are not significantly different at $p < 0.05$

在强酸的稀溶液中, 溶解的 Mn^{2+} 量随溶液的浓度和酸度变化(表 1)。当 H^+ 浓度等于或小于 0.5 mol L^{-1} 时, 三种酸溶液中的 Mn^{2+} 浓度相当。当 H^+ 浓度小于 0.1 mol L^{-1} 时, 溶解的 Mn^{2+} 很少。当 H^+ 浓度增加到 1.0 mol L^{-1} 时, HCl 处理溶解的 Mn^{2+} 量相当于 HNO_3 处理的 2 倍和 H_2SO_4 处理的 3 倍。HCl 在高浓度时能溶解较多的 Mn^{2+} 是由于 Cl^- 的还原作用。

在 MnO_2 -HCl 系统中:



该反应系统的标准生成吉布斯自由能为:

$$\begin{aligned} \Delta G^\circ &= -RT \ln K = -nFE^\circ \\ &= -2 \times 96.5 \times (-0.15) \\ &= 28.95 \text{ kJ mol}^{-1} = 28.95 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1} \end{aligned}$$

式中, ΔG° 为反应的标准生成吉布斯自由能, R 为摩尔气体常数 $8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$, T 为绝对温度(K, 标准状态下为 298 K), \ln 为自然对数, K 为化学反应的标准平衡常数, n 为参加反应的电子数, F 为法拉第常数

96485 C mol^{-1} , E° 为电池的标准电极电势^[11]。

$$\ln K = -\frac{\Delta G^\circ}{RT} = -\frac{28.95 \times 10^3}{8.314 \times 298} = -11.685$$

$$K = \frac{[\text{Mn}^{2+}][\text{Cl}_2][\text{H}_2\text{O}]^2}{[\text{MnO}_2][\text{H}^+]^4[\text{Cl}^-]^2} = 8.42 \times 10^{-6}$$

根据惯例, $[\text{Cl}_2]$ 、 $[\text{H}_2\text{O}]$ 或 $[\text{MnO}_2]$ 的值被设定为 1。因此,

$$\begin{aligned} [\text{Mn}^{2+}] &= 8.42 \times 10^{-6} [\text{Cl}^-]^2 [\text{H}^+]^4 \\ &\approx 8 \times 10^{-6} [\text{Cl}^-]^2 [\text{H}^+]^4 \end{aligned}$$

当 $[\text{HCl}] = 1.0$, 即 $[\text{H}^+] = [\text{Cl}^-] = 1.0$ 时, 则

$$[\text{Mn}^{2+}] = 8 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}.$$

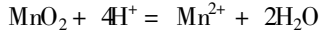
当 $[\text{HCl}] = 0.1$ 时, 则

$$\begin{aligned} [\text{Mn}^{2+}] &= 8 \times 10^{-6} \times 10^{-2} \times 10^{-4} \\ &= 8 \times 10^{-12} \text{ mol L}^{-1} \end{aligned}$$

在 MnO_2 -HCl 系统中, HCl 的浓度每增加 10 倍, Cl^- 还原 Mn^{2+} 所产生的 Mn^{2+} 浓度可增加 10^6 倍。当 HCl 浓度小于 0.1 mol L^{-1} 时, 溶解的 Mn^{2+} 可忽略不计; 当 HCl 浓度大于 0.1 mol L^{-1} 时, Mn^{2+} 浓度可达到 $8 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ 。这个数值大于测定值, 可能是因为本实验只进行了 30 min, 反应还未达到平衡。同时, 溶解的 Mn^{2+} 也可能被重新吸附到 MnO_2

表面^{[10](1)}, 从而造成测定值偏低。以上结果表明, 在正常土壤 pH 值范围内, Cl⁻ 不具备还原 MnO₂ 的能力。

在另外两种酸溶液中, 其氧化—还原系统为 MnO₂-H₂O。在这个系统中, MnO₂ 的还原通过以下反应:



这个反应发生在 pH < 3.5^[10]。当 pH 高于这个数值, 在无其它比 H₂O 更强的还原剂存在的情况下, MnO₂ 不被 H₂O 溶解或不受溶液 pH 的影响。因此, 在正常土壤 pH 范围内, 如果排除土壤中所存在的还原物质(如有机质、NO₂⁻、Fe²⁺ 等)的影响, MnO₂ 的溶解度则受 pH 的影响很小。表 1 结果表明, 在弱还原条件下, pH 与 Eh 之间有一个相互消涨的关系, 即随着溶液 pH 的降低, Eh 升高。pH + pe 值则随溶液中酸浓度的增加而降低。

2.2 三种卤素还原剂和 pH 对 MnO₂ 溶解度的影响

不同浓度的 KCl、KBr 和 KI 在不同酸度条件下对 MnO₂ 的溶解量列于表 2。在这三种还原剂中, KI 对 MnO₂ 的还原能力最强, KCl 最弱, KBr 居中。三种还原剂溶解出的 Mn²⁺ 量随其浓度的增加而增加, 其中尤以 KI 浓度增加对 MnO₂ 溶解度影响最大。在 pH 5 时, 0.1 mol L⁻¹ KI 溶解出的 Mn²⁺ 量相当于同一浓度时 KCl 溶解出的 Mn²⁺ 量的 12 500 倍, 为 KBr 的 6 250 倍。KI 处理中 MnO₂ 被完全溶解时的浓度在 pH 5 时为 0.5 mol L⁻¹, 而在 pH 3 时为 0.1 mol L⁻¹。在相同 pH 时, KCl 处理溶液中 Mn²⁺ 的浓度无明显变化。在该实验条件下, 无论 pH 高低, KI 在低浓度(0.1 mol L⁻¹) 时都具备有较强的还原 MnO₂ 的能力。而在 pH 3~5 的范围内, 酸度对 KCl 还原 MnO₂ 的能力无多大影响。这说明, 酸度对强还原剂的还原能力的影响较弱还原剂大得多。

表 2 还原剂种类、浓度和溶液 pH 对体系中 Eh 和 MnO₂ 还原程度的影响

Table 2 Reduction of MnO₂ by halides varying in concentration and pH

还原剂浓度 Halide conc. (mol L ⁻¹)	pH 5		pH 3	
	Eh (mV)	还原的锰 Mn reduced (μg g ⁻¹)	Eh (mV)	还原的锰 Mn reduced (μg g ⁻¹)
KCl				
0.001	924	0	1 069	0
0.01	927	0	1 067	0
0.1	935	0.03	1 066	0.04
0.5	941	0.07	1 068	0.10
1.0	931	0.18	1 057	0.23
KBr				
0.001	954	0.00	1 010	0
0.01	945	0.04	1 002	0.04
0.1	922	0.06	990	0.07
0.5	917	0.10	965	0.55
1.0	921	0.31	952	2.73
KI				
0.001	788	0.39	934	0.85
0.01	663	65	756	255
0.1	566	375	558	AD
0.5	476	AD ¹⁾	498	AD
1.0	476	AD ¹⁾	470	AD

1) AD: 全溶 All dissolved

(1) Tu S. Effects of KCl on solubility and bioactivity of Mn in soil and some relations of bimesite in the presence of some Mn compounds. Ph. D. Dissertation, Univ. of Manitoba, 1993

在相同 pH 和还原剂浓度时, 溶液中的 Eh 值为 $KI < KBr < KCl$ 。在 $MnO_2 - X^-$ (卤素) 系统中,

对 $Cl^- : MnO_2 + 4H^+ + 2Cl^- = Mn^{2+} + Cl_2 + 2H_2O$

$$E^\circ = -0.15V, \quad \Delta G^\circ > 0$$

对 $Br^- : MnO_2 + 4H^+ + 2Br^- = Mn^{2+} + Br_2 + 2H_2O$

$$E^\circ = +0.12V, \quad \Delta G^\circ < 0$$

对 $I^- : MnO_2 + 4H^+ + 2I^- = Mn^{2+} + I_2 + 2H_2O$

$$E^\circ = +0.67V, \quad \Delta G^\circ < 0$$

从上述计算中我们也可以看出, 在 $MnO_2 - Cl^-$ 系统中, $\Delta G^\circ > 0$, 反应为非自发过程, 氧化还原电位必须很低 ($E^\circ = -0.15V$) 时 Cl^- 才能还原 MnO_2 ; 而在 $MnO_2 - I^-$ 系统中, $\Delta G^\circ < 0$, 反应为自发过程, 氧化还原电位在很高的情况下 ($E^\circ = +0.67V$) I^- 就能还原 MnO_2 。此外, 还原剂的浓度高低对 MnO_2 的还原作用显著。在以上三个系统中, 假定三种还原剂的浓度为 1.0 mol L^{-1} , 根据计算, 使 Mn^{2+} 浓度达到 $10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ 时 $MnO_2 - Cl^-$ 系统的 pH 值约为 0.1, $MnO_2 - Br^-$ 系统约为 2.5, $MnO_2 - I^-$ 系统约为 7.0。

如前所述, 在弱还原条件下, 溶液中的 Eh 随 pH 值降低而升高, 如 KCl 和 KBr 处理。在强还原条件下, 溶液的 Eh 随 pH 的降低而略有降低, 例如当 KI 浓度大于 0.1 mol L^{-1} 时的情况即如此。因此, 在高 Eh 和低 pH (> 3.5) 系统中, MnO_2 稳定性高, 不易被还原。在低 Eh 和高 pH 系统中, MnO_2 的稳定性视其具体的 pH 和 Eh 数值而定。当 $pH > 7$ 时, MnO_2 很稳定; 当 $pH < 7$ 时, MnO_2 不稳定。在低 Eh 和 pH 系统中, MnO_2 极不稳定, 易被迅速还原。

实验表明, 溶液的 pH 值由 pH 5.0 降至 pH 3.0 时, 每一种卤素处理的溶液中的 Mn^{2+} 浓度都未按 pH 每下降 1 个单位, Mn^{2+} 浓度升高 100 倍的关系增加。这一点也被过去的理论和无数实验结果所证实。在实际中, 即使在较好的通透条件下, 由于土壤中一般多少都含有一定量的还原物质, 土壤溶液中的 Mn^{2+} 浓度随 pH 下降而升高, 但不存在如上的定量关系。除锰的氧化物外, 被土壤胶体表面吸附的 $Mn(II)$ 和钙质土壤中的碳酸锰 ($MnCO_3$), 也会随 pH 降低被 H^+ 代换出来或被溶解出来, 这些因素都会使土壤溶液中的 Mn^{2+} 浓度不与 pH 下降成定量关系。

在土壤溶液中, Cl^- 是最常见的阴离子之一。它主要来自降水、大气沉降、含氯土壤母质、耕作土壤中施用含氯化肥 (KCl 、 NH_4Cl 等), 有机肥则是氯

的另一个重要来源。土壤溶液中 Cl^- 的数量可能在 $< 0.5 \times 10^{-6} \sim 6000 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ 之间^[12]。即使在 Cl^- 高限情况, 通常的土壤 pH 降低不会导致 Cl^- 还原土壤中的 $Mn(IV)$ 。土壤中的 Br^- 和 I^- 含量很低, 但在干热气候条件下硫化物矿床的氧化带中和封闭湖盆地和海盆地中的土壤含 Br^- 和 I^- 则相对较丰富^[13]。虽然 Br^- 和 I^- 在一般土壤中不具代表性, 但用它们来研究 pH 和 Eh 值变化对 MnO_2 溶解度的影响, 无疑是很好的材料。同时, 它们也能反映土壤中具有相当或近似还原能力的那些还原剂 (如 NO_2^- 、 Fe^{2+} 、有机质等) 在土壤 pH 变化时作用于 MnO_2 的可能结果。

参考文献

- [1] Grambrell R P, Patric W H Jr. Manganese. In: Page A L, et al. eds. Methods of Soil Analysis, Part 2. Agronomy Monograph no 9, 2nd Ed. Madison, Wisc., 1982. 323~332
- [2] Tu S, Racz G J, Goh T B. Transformation of synthetic birnessite as affected by pH and manganese concentration. Clay and Clay Minerals, 1994, 42: 321~330
- [3] Bricker O P. Some stability relations in the system $MnO_2 - H_2O$ and atmosphere total pressure. Am Mineral, 1965, 50: 1296~1354
- [4] Mckenzie R M. The manganese oxides and hydroxides. In: Dixon J B, Weed S B. eds. Minerals in Soil Environments. Madison, Wisc., 1989
- [5] Sposito G. The Chemistry of Soils. New York: Oxford Univ. Press, 1989
- [6] Lindsay W L. Inorganic phase equilibria in soils. In: Mortved J J, et al. eds. Micronutrients in Agriculture. Madison, Wisc.: Soil Sci. Soc. Am., 1972
- [7] Mengel K, Kirby E A. Principles of Plant Nutrition. 4th Ed. Bern, Switzerland: International Potash Inst., 1987. 513~515
- [8] Mckenzie R M. The synthesis of birnessite, cryptomelane and some other oxides and hydroxides of manganese. Mineral. Mag., 1971, 38: 493~502
- [9] Cotton F A, Wilkinson G. Advanced Inorganic Chemistry. 5th Ed. A Wiley Interscience Publication, John Wiley & Sons, 1988
- [10] Murray J W. The surface chemistry of hydrous manganese oxides. J Colloid Interface Sci., 1974, 46: 357~371
- [11] Weast R C. Handbook of Physics and Chemistry (1988~1989). 12th Ed. CRC Press, Cleveland, Ohio
- [12] Tisdale S L, Nelson W L, Beaton J D, et al. Soil Fertility and Fertilizers. 5th Ed. New York: Macmillan Publishing Company, 1993
- [13] 卢卡舍夫 K И, 卢卡舍夫 B К 著. 曾志远译. 表生带地球化学. 北京: 科学技术文献出版社, 1992. Лыкашев К И, Лыкашев В К. eds. Zeng Z Y. trans. Geochemistry in the Earth Surface (In Chinese). Beijing: Publishing House of Scientific and Technological Literature, 1992

EFFECT OF ACIDS AND REDUCTANTS ON SOLUBILITY OF MANGANESE DIOXIDE

Tu Shihua

(Key Lab of Agricultural Resources and Environment in the Upper Reaches of Yangtze River, Ministry of Agriculture, Soil and Fertilizer Institute of Sichuan Academy of Agricultural Sciences, Chengdu 610066, China)

Abstract Owing to the fact that Mn availability in soils varying in pH and Eh, the values of available Mn determined through soil tests tend to be an unreliable indicator for the actual Mn availability to crops in the field. In literature, however, there is some incorrect interpretation and confusion in discussion of the relationships between soil pH and Mn availability. This study examined the solubility of manganese dioxide, in the form of birnessite (MnO_2), in three acids (HCl, HNO_3 and H_2SO_4) varying in concentration and its mechanism, and the reduction powers of three halides (KCl, KBr and KI) under two different pH conditions. The effect of pH on the solubility of MnO_2 was elucidated in theory and experiment.

Results showed that MnO_2 could be dissolved instantly by HCl high in concentration. In concentrated HNO_3 and H_2SO_4 , however, this was not observed. A process of reduction by water took place slowly in the two acids and the reaction was still not completed in a two-year standing. When the three acids were low in concentration, none noticeably dissolved the MnO_2 with the H^+ ion strength $< 0.5 \text{ mol L}^{-1}$. HCl significantly dissolved much more MnO_2 than HNO_3 or H_2SO_4 when the H^+ ion strength reached $> 1.0 \text{ mol L}^{-1}$. The reduction powers of the three halides were observed as $\text{KI} > \text{KBr} > \text{KCl}$ and further enhanced by a decrease in pH and an increase in concentration. KCl had a very weak reducing power at $\text{pH} > 3$, while KI showed a very strong reducing power even at the very low concentration (0.001 mol L^{-1}) regardless of pHs under the test. The above results further indicate that H^+ per se, regardless of its concentration, cannot reduce MnO_2 in the absence of reductant or e^- -donor. On the contrary, MnO_2 can be reduced in large quantity in the presence of strong reductant even at a higher pH. Low Eh and pH are most favorable to reduction of MnO_2 to Mn^{2+} .

Key words Manganese; Manganese dioxide; pH; Eh; Reduction