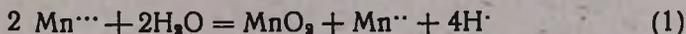


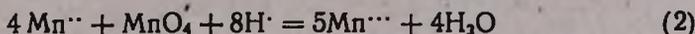
В. М. Тараян, М. Г. Экимян и А. И. Кочарян

К свойствам трехвалентного марганца

Соединения трехвалентного марганца долгое время не находили себе применения в аналитической химии. Более того, существование подобных соединений для марганца дискуссировалось, и согласно мнению некоторых авторов [1], трехвалентный марганец представляет собою смесь двух- и четырехвалентного марганца. Этому в значительной мере способствовало то обстоятельство, что соединения трехвалентного марганца очень неустойчивы в водных растворах и разлагаются согласно следующему уравнению:



Однако строго стехиометрически протекающая реакция



позволила принять соединения трехвалентного марганца реально существующими. Приведенная реакция (2) была использована для оксиметрического определения марганца [2]. Для предотвращения гидролиза трехвалентного марганца процесс окисления проводят в присутствии комплексообразователей (пирофосфата или фторида), образующих с указанным ионом устойчивые комплексы.

Окраска комплексных соединений трехвалентного марганца с серной и фосфорной кислотами была использована для колориметрического определения марганца [3].

Комплексные соединения трехвалентного марганца часто образуются в процессе анализа, если раствор содержит соответствующие комплексообразователи. Образованием комплексных соединений трехвалентного марганца следует объяснить заниженные данные, получающиеся при редуктометрическом определении марганца в присутствии фторидов и фосфатов.

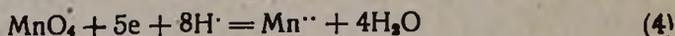
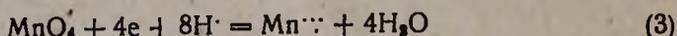
Таким образом, соединения трехвалентного марганца довольно часто встречаются в практике химического анализа. Вместе с тем свойства этих соединений еще не полностью изучены. Так, состав этих соединений точно не установлен, не определены константы устойчивости указанных комплексных соединений, не во всех случаях исследованы влияние рН на процесс их образования, влияние различных комплексообразователей и рН на окислительно-восстановительный потенциал

Mn^{III}/Mn^{II} —системы, а также некоторые другие свойства трехвалентного марганца, имеющие значение для количественного анализа.

Для осуществления подобного исследования необходимо предварительно разработать методы получения этих соединений в водных растворах. Последнее возможно путем применения вышеприведенной реакции (2).

Кроме этого в достаточной мере исследованного метода получения соединений трехвалентного марганца, другие методы в литературе не приведены. Так, например, следовало бы изучить возможности получения соединений трехвалентного марганца восстановлением перманганата различными восстановителями.

По-видимому последний процесс, в зависимости от природы восстановителя, рН исследуемого раствора и т. д., может протекать согласно одной из следующих схем:



Целью данной работы является изучение условий, при которых восстановление перманганат-иона будет протекать согласно схеме (3), т. е. когда семивалентный марганец количественно будет восстанавливаться до трехвалентного состояния.

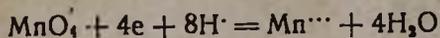
Результаты этого исследования, помимо своего общетеоретического интереса, позволят разработать методику препаративного получения соединений трехвалентного марганца для целей их дальнейшего изучения. Одновременно детальное ознакомление с процессом восстановления перманганата в присутствии комплексообразователей позволит разработать новые редуктометрические варианты определения марганца.

Экспериментальная часть

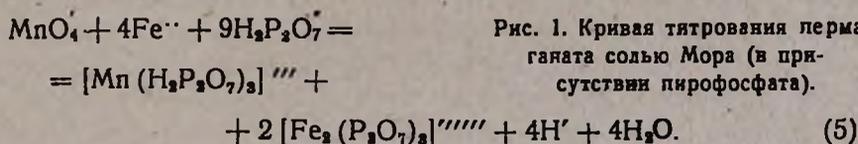
Исследование проводилось в основном методом потенциометрического титрования. Испытуемым раствором служил раствор перманганата калия известного титра. В качестве восстановителей были испытаны титрованные растворы веществ, обычно используемых в редуктометрических определениях, как-то: соли Мора, ферроцианида калия, меркуронитрата, арсенита и нитрита натрия и т. д. Во всех случаях восстановление проводилось в присутствии большого избытка комплексообразователя: пиррофосфата натрия или фторида аммония. Кислотность исследуемого раствора регулировалась в соответствии с применяемым комплексообразователем, а именно, в интервале рН, где данный комплекс проявляет наибольшую устойчивость [4]. Необходимое значение рН достигалось с помощью индикатора с подходящим интервалом перехода окраски.

I. Восстановление раствором соли Мора

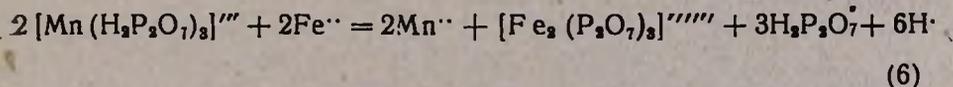
К 150 мл насыщенного раствора пирофосфата натрия, нейтрализованного по метилоранжу или метилроту, из бюретки добавлялись 5 мл титрованного раствора перманганата калия. Затем исследуемый раствор титровался раствором соли Мора известного титра. Полученные результаты представлены в виде кривой на рисунке 1. На приведенной кривой ясно отмечаются два скачка потенциала, первый из которых соответствует конечной точке реакции



Согласно Кольтгофу и Уатерсу [5], при значениях pH, равных 2—4, состав пирофосфатного комплекса трехвалентного марганца может быть выражен формулой $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7)_3]^{3-}$. Поэтому предыдущая реакция может быть точнее изображена уравнением:



Второй скачок наступает после количественного восстановления Mn^{2+} в Mn^{3+} согласно реакции



При низких значениях pH (2—4) второй скачок резко выражен. Наоборот, при титровании более щелочных растворов (pH = 6—7, индикатор лакмус), первый скачок потенциала больше, отчетливее второго. Последнее объясняется тем, что с повышением pH повышается стабильность марганцевого комплекса.

В момент первого скачка титруемый раствор приобретает характерную для соединений трехвалентного марганца розовую окраску. После второго скачка потенциала раствор полностью обесцвечивается.

Описанный опыт был проведен также и в присутствии второго комплексообразователя—фторида. С этой целью 10 мл титрованного раствора перманганата, подкисленного 8—10 мл 6 н. серной кислоты, разбавлялись водой до 100 мл и по добавлении 6 г фтористого аммония титровались потенциометрически раствором соли Мора. В описанных условиях кислотность раствора равна $\text{pH} \approx 3,0-3,5$ — кислотность, при которой фторидный комплекс трехвалентного марганца обладает

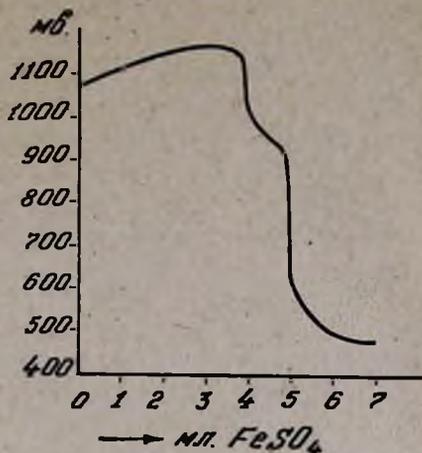


Рис. 1. Кривая титрования перманганата солью Мора (в присутствии пирофосфата).

наибольшей устойчивостью. Поэтому на полученной кривой (см. рис. 2) первый скачок резко выражен.

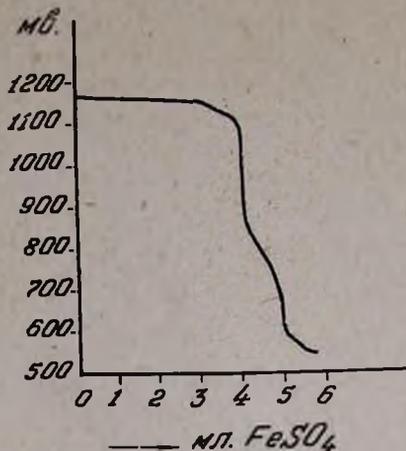


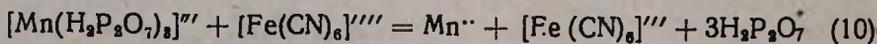
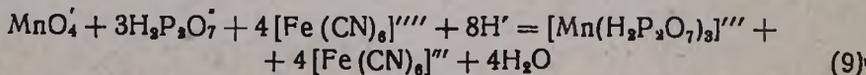
Рис. 2. Кривая титрования перманганата солью Мора (в присутствии фторида).

вместо потенциометрического обычным объемно-аналитическим методом. Окраска титруемого раствора исчезла в момент завершения реакции (7), что сделало возможным титрование без применения какого-либо индикатора.

Экспериментальные данные отличались от теоретических в пределах от 0,5 до 1,0%. Последнее обстоятельство повидимому позволит применить описанную реакцию для редуктометрического определения марганца.

2. Восстановление раствором ферроцианида калия

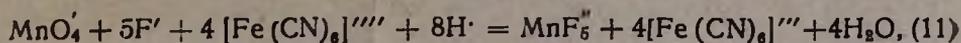
Восстановление перманганата раствором ферроцианида калия проводилось в тех же условиях, что и солью Мора. В процессе титрования, при значениях pH около 3—4, наблюдаются два скачка потенциала, соответствующие двум последовательно протекающим реакциям:



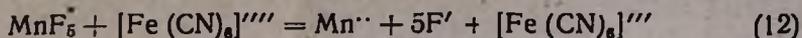
Аналогично протекает восстановление перманганата ферроцианидом и в присутствии фторида, а именно первому скачку потенциала соответствует момент завершения реакции:

* Согласно литературным данным, состав фторидного комплекса трехвалентного марганца соответствует формуле $[\text{MnF}_5]^{2-}$.

** Бесцветна только аммонийная соль фторидного комплекса трехвалентного марганца; калиевая и натриевая соли окрашены.



а второй скачок наступает после количественно протекающей реакции:

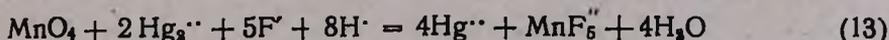


Кривая титрования ничем существенно не отличается от кривой, приведенной на рисунке 2. Вследствие образования феррицианида раствор в эквивалентной точке не обесцвечивается. Тем не менее при титровании в присутствии фторида конечная точка реакции (11) легко отмечается визуально и ошибки объемно-аналитического определения не превышают 1%.

3. Восстановление раствором меркуронитрата

Опыты ставились в описанных выше условиях. При этом оказалось, что при значениях pH от 3 до 7 восстановление перманганата меркуронитратом, как в присутствии пирофосфата, так и фторида, проходит с одновременным образованием трех- и четырехвалентного соединения марганца.

В связи с этим дальнейшие опыты были поставлены с более кислыми растворами (pH ≈ 2,0). Повышение кислотности благоприятно сказалось на результатах титрования и скачок потенциала наступал в момент, соответствующий стехиометрическому течению реакции:



Кривая титрования перманганата меркуронитратом в присутствии фторида приведена на рисунке 3. Как видно из приведенного рисунка, в процессе титрования наблюдается лишь один скачок потенциала, отвечающий вышеприведенной реакции (13). Аналогичные результаты получились при замене фторида пирофосфатом.

Титрование MnO_4^- в присутствии фторида меркуронитратом объемно-аналитическим методом, без применения какого-либо индикатора, так же привело к удовлетворительным результатам, обесцвечивание испытуемого раствора наступало в момент количественного перехода перманганата в комплексный ион трехвалентного марганца.

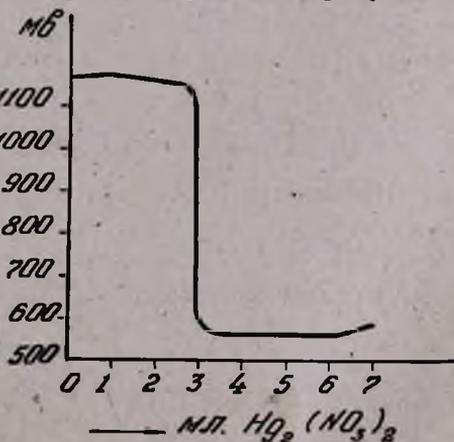
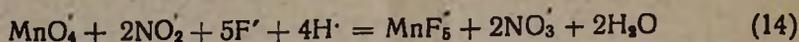


Рис. 3. Кривая титрования перманганата меркуронитратом (в присутствии фторида).

4. Восстановление раствором нитрита

При восстановлении перманганата нитритом натрия на холоду, в присутствии фторида, процесс восстановления протекает стехиометрически, согласно уравнению:



Соответственно этому на кривой титрования наблюдается лишь один скачок потенциала (см. рис. 4). Титрование перманганата нитритом

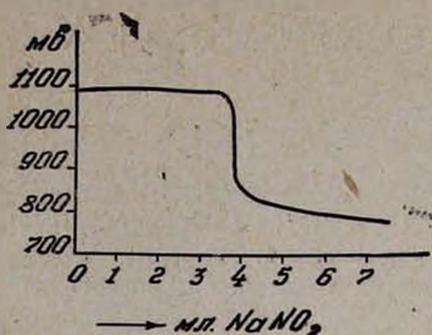
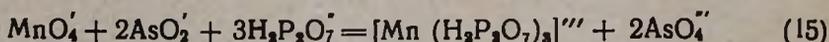


Рис. 4. Кривая титрования перманганата нитритом натрия (в присутствии фторида).

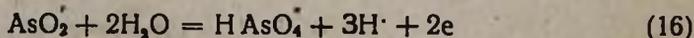
в присутствии пирофосфата, при значениях pH 4–6, протекает медленно, хотя и приводит к количественным результатам. Скачок потенциала наблюдается в том же месте, что и в случае со фторидом (см. реакцию 14). В виду малой скорости реакции, объемно-аналитическое определение перманганата оказалось неосуществимым, так как во всех случаях (даже при температуре в 40–45°) расход рабочего раствора нитрита превышал теоретически необходимое его количество.

5. Восстановление арсенитом натрия

На основании результатов потенциометрического титрования* реакцию восстановления перманганата арсенитом в присутствии пирофосфата (при значениях pH от 6 до 7) можно выразить следующим уравнением:



При замене пирофосфата фторидом, во избежание разложения образующегося комплекса, кислотность раствора пришлось снизить до pH = 3. В этих условиях скачок потенциала наблюдается значительно раньше эквивалентной точки, так как реакция

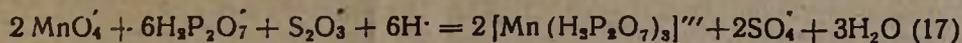


в этих условиях обратима.

6. Восстановление тиосульфатом

В присутствии пирофосфата, при pH ≈ 6, перманганат окисляет тиосульфат до сульфата согласно реакции:

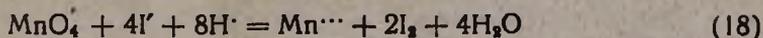
* Кривая титрования аналогична кривой на рисунке 4.



При более низких значениях pH и, в частности, при применении в качестве комплексообразующего адденда фторида, окисление тиосульфата перманганатом проходит с образованием различных продуктов реакции, т. е. одновременно с сульфатом образуются дитионат и тетратионат. По этой причине реакция далеко не стехиометрична.

7. Восстановление иодидом калия

Процесс восстановления перманганата иодидом, по-видимому, мог протекать согласно одной из следующих схем:



Выделившийся иод легко можно определить объемно-аналитическим методом, с использованием рабочего раствора тиосульфата. Таким образом, в данном случае, можно было обойтись и без потенциометрического титрования.

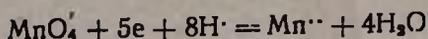
С этой целью к 150 мл насыщенного раствора пирофосфата добавлялись 10 мл 10% иодистого калия и 5 мл титрованного раствора перманганата. Кислотность раствора пирофосфата предварительно регулировалась по метилроту (pH ≈ 6). Выделившийся иод титровался тиосульфатом. На основании количества затраченного тиосульфата мы пришли к заключению, что исследуемая реакция может быть выражена уравнением (18). Наоборот, восстановление перманганата в присутствии фторида при pH ≈ 3 протекает с образованием Mn²⁺ иона, соответственно уравнению (19).

8. Восстановление раствором оксалата натрия

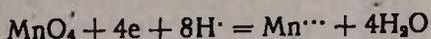
Потенциометрическое титрование перманганата оксалатом в присутствии вышеупомянутых комплексообразователей осуществить не удалось, так как потенциал индикаторного платинового электрода в процессе титрования изменению не подвергался. Вместе с тем, при добавлении большого избытка восстановителя окраска, свойственная перманганату, сохранялась без изменения. Известно, что исследуемая реакция протекает с заметной скоростью только в присутствии катализатора — иона двухвалентного марганца. Последний обычно образуется во время объемно-аналитического определения перманганата оксалатом. В рассматриваемом случае, при наличии в исследуемом растворе комплексообразователей, процесс восстановления не представляет собой автокаталитической реакции и поэтому не имеет места. Добавление небольшого количества соли двухвалентного марганца ускоряет реакцию настолько, что она протекает с достаточной для объемно-аналитического определения скоростью. При этом оказалось,

что в присутствии пирофосфата перманганат восстанавливается оксалатом до трехвалентного иона марганца, в присутствии же фторида (при $pH \approx 3$) он полностью переходит в ион двухвалентного марганца.

Таким образом, исследование процесса восстановления перманганата различными восстановителями показало, что вместо обычной реакции, протекающей согласно схеме



в присутствии комплексообразователей (пирофосфата и фторида) имеет место другая:



Однако в зависимости от условий опыта, процесс восстановления может пойти дальше. При этом комплекс трехвалентного марганца восстанавливается до двухвалентного соединения марганца. Подобное течение реакции восстановления перманганата наблюдается в том случае, когда восстановитель, окисляясь, также образует с присутствующими комплексообразователями устойчивый комплекс как, например, ион двухвалентного железа (соль Мора). Другой предпосылкой для подобного характера реакции восстановления является величина восстановительного потенциала примененного восстановителя (иодид, ферроцианид). Наконец, ход реакции определяется и кислотностью исследуемого раствора.

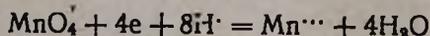
Рассмотренные выше восстановители могут служить для препаративного получения комплексных соединений трехвалентного марганца.

Пирофосфатный комплекс трехвалентного марганца окрашен, фторидный — бесцветен. Первый из упомянутых комплексов может быть использован для изучения свойств комплексных соединений трехвалентного марганца оптическим методом, второй — для разработки редуктометрических вариантов определения марганца.

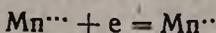
В ы в о д ы

1. Исследованы реакции восстановления перманганата калия различными восстановителями в присутствии комплексообразователей пирофосфата и фторида.

2. Методом потенциометрического титрования установлено, что в присутствии вышеуказанных комплексообразователей перманганат восстанавливается солью Мора и ферроцианидом калия сначала до комплексного соединения трехвалентного марганца согласно схеме:

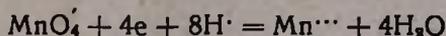


затем образовавшийся комплекс, реагируя с избытком восстановителя, переходит в двухвалентный марганец:



3. Раствор меркуронитрата восстанавливает перманганат в соединение трехвалентного марганца. При значениях $pH \approx 2$ характер протекающей реакции не зависит от природы присутствующего комплексообразователя.

4. Перманганат калия в присутствии фторида восстанавливается нитритом натрия согласно реакции:



При значениях $pH \approx 6$, использованием комплексообразователя пирофосфата восстановление перманганата нитритом осуществить не удалось.

5. Тиосульфат и арсенит натрия в присутствии пирофосфата ($pH \approx 6$) восстанавливают перманганат до соединений трехвалентного марганца. Фторид, в качестве комплексообразователя для указанных реакций, неприменим, так как в его присутствии невозможно создать оптимальную для этих реакций кислотность.

6. Иодид калия восстанавливает перманганат как до трехвалентного марганца (комплексообразователь пирофосфат, $pH \approx 6$), так и до двухвалентного его соединения (комплексообразователь фторид, $pH \approx 3$).

7. В присутствии фторида аммония перманганат можно определить редуктометрически без применения какого-либо индикатора растворами следующих веществ: соли Мора, меркуронитрата, арсенита или нитрита натрия.

Ереванский государственный университет
им. В. М. Молотова

Поступило 4 II 1957

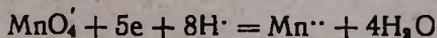
Վ. Մ. Թառայան, Մ. Գ. Հեքիմյան, Ա. Ի. Քոչարյան

ԵՌԱՐԺԵՔ ՄԱՆԳԱՆԻ ՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՄԱՍԻՆ

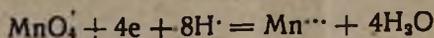
Ա Մ Փ Ո Փ Ո Ւ Մ

Քիմիական անալիզի պրակտիկայում եռարժեք մանգանի միացություններին շատ հաճախ ենք հանդիպում: Այդ միացությունների հատկությունները գեոքս լրիվ չեն ուսումնասիրված: Եռարժեք մանգանի միացություններն ուսումնասիրելու համար անհրաժեշտ է նախորդ մշակել ջրային լուծույթներում այդ միացությունների ստացման մեթոդները: Ներկա աշխատանքը նվիրված է տարբեր վերականգնիչներով պերմանգանատ-իոնի վերականգնման պրոցեսի հետազոտությանը՝ եռարժեք մանգանի միացությունների պրեպարատիվ ստացման նպատակով:

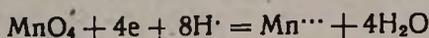
Տարբեր վերականգնիչներով պերմանգանատ-իոնի վերականգնման պրոցեսի հետազոտությունը ցույց տվեց, որ



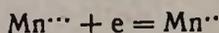
սխեմայի համաձայն ընթացող սովորական ռեակցիայի փոխարեն կոմպլեքսա-
գոլյացնողների (պիրոֆոսֆատ և ֆտորիդ) ներկայութեամբ տեղի է ունենում



ռեակցիան: Սակայն կախված փորձի պայմաններից, վերականգնման պրոցես-
ը կարող է շարունակվել, որի ժամանակ եռարժեք մանգանի կոմպլեքսը վե-
րականգնվում է մինչև երկարժեք մանգանի միացություն: Պերմանգանատի
վերականգնման ռեակցիայի նման ընթացք նկատվում է այն դեպքում, երբ
վերականգնիչն օքսիդանալով կոմպլեքսագոլյացնողի հետ նույնպես առաջաց-
նում է կալուն կոմպլեքս, օրինակ՝ երկարժեք երկաթի իոն (Մորի աղ): Վե-
րականգնման ռեակցիայի նման բնույթի մյուս նախադրյալը հանդիսանում է
օգտագործվող վերականգնիչի (լողիդի, ֆերոցիանիդի) վերականգնման պո-
տենցիալի մեծությունը: Վերջապես ռեակցիայի ընթացքը որոշվում է նաև
հետազոտելի լուծույթի թթվությամբ: Այսպես, օրինակ, պոտենցիոմետրիկ տի-
տրման եղանակով հաստատված է, որ վերոհիշյալ կոմպլեքսագոլյացնողների
ներկայութեամբ պերմանգանատը Մորի աղով և կալիումի ֆերոցիանիդով
նախ վերականգնվում է մինչև եռարժեք մանգանի կոմպլեքսային միացու-
թյուն ըստ հետևյալ սխեմայի՝

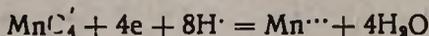


ապա առաջացած կոմպլեքսը ռեակցիայի մեջ մտնելով վերականգնիչի ավել-
ցուկի հետ, փոխարկվում է երկարժեք մանգանի՝



Մերկուրոնիտրատի լուծույթը պերմանգանատը վերականգնում է մինչև
եռարժեք մանգանի միացություն: Երբ $\text{pH} \approx 2$, ընթացող ռեակցիայի բնույթը
կախված չէ ներկա գտնվող կոմպլեքսագոլյացնողի տեսակից:

Կալիումի պերմանգանատը նատրիումի նիտրիտով ֆտորիդի ներկայու-
թեամբ վերականգնվում է



ռեակցիայի համաձայն:

Որպես կոմպլեքսագոլյացնող պիրոֆոսֆատ օգտագործելիս պերմանգա-
նատը նիտրիտով վերականգնել չի հաջողվում:

Թիոսուլֆատը և նատրիումի արսենիտը պիրոֆոսֆատի ներկայութեամբ
($\text{pH} \approx 6$) պերմանգանատը վերականգնում են մինչև եռարժեք մանգանի
միացություն: Նշված ռեակցիաների համար ֆտորիդը, որպես կոմպլեքսագո-
լյացնող, կիրառելի չէ, որովհետև ֆտորիդի ներկայութեամբ հնարավոր չէ
ստեղծել այդ ռեակցիաների համար անհրաժեշտ օպտիմալ թթվություն:

Կալիումի լողիդը պերմանգանատը վերականգնում է ինչպես մինչև եռ-
վալենտ մանգան (կոմպլեքսագոլյացնողը՝ պիրոֆոսֆատ, $\text{pH} \approx 6$), նույնպես
և մինչև նրա երկարժեք միացություն (կոմպլեքսագոլյացնողը՝ ֆտորիդ,
 $\text{pH} \approx 3$): Այսպիսով վերոհիշյալ վերականգնիչները կարող են ծառայել եռար-
ժեք մանգանի կոմպլեքսային միացությունների պրեպարատիվ ստացման
համար:

Եռարժեք մանգանի պիրոֆոսֆատային կոմպլեքսը գունավոր է, ֆտորիդայինը (ամոնիակային աղը)՝ անգուն:

Հիշված կոմպլեքսներից առաջինը կարելի է օգտագործել եռարժեք մանգանի կոմպլեքսային միացություններն օպտիկական մեթոդով ուսումնասիրելու համար, երկրորդը՝ մանգանի որոշման ռեդուկտոմետրիկ վարիանտների մշակման համար:

ЛИТЕРАТУРА

1. R. I. Meyer, H. Best, Z. anorg. Chem., 22, 169 (1889).
2. E. Müller, O. Wale, Z. anorg. Chem., 129, 33 (1923); В. Гильтнер, Практика потенциометрических анализов, ОНТИ, Москва, 128, 1936; В. М. Звенигородская, Р. Г. Гоотсдинер, Заводская лаборатория, XII, 142 (1946); I. Lingane, R. Karplias, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 18, 191 (1946); А. И. Бусев, Заводская лаборатория, XVI, 1198 (1948); Д. А. Пчелинцев, Заводская лаборатория, XXI, 1307 (1955); А. И. Бусев, Н. И. Дмитриева, Заводская лаборатория, XV, 515 (1949); Г. В. Курганов, В. А. Поляков, И. П. Харламов, Заводская лаборатория, XVIII, 559 (1952).
3. W. C. Prudy, D. N. Hume, Analyt. Chem., 27, 256 (1955); E. S. Tomula, V. Aho, Ann. Acad. Sci. Fennicae, A 52, 4 (1939).
4. В. М. Тараян и М. Г. Экимян, Заводская лаборатория (в печати).
5. I. M. Kolthoff, I. Watters, Ind. Eng. Chem, Anal. Ed., 15, 8 (1943).