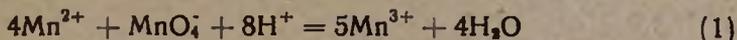


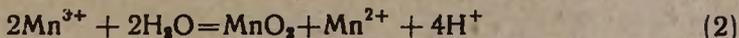
В. М. Тараян и М. Г. Экимян

**Влияние пирофосфата и фторида на окислительно-восстановительный потенциал  $Mn^{3+}/Mn^{2+}$ -системы**

Из объемных методов определения марганца, получивших распространение за последнее время, заслуживают внимания методы, основанные на следующей реакции:



Для того, чтобы предотвратить распад образующегося трехвалентного марганца



его связывают во фторидный или в пирофосфатный комплекс. В присутствии избытка комплексобразующего аниона реакция окисления двухвалентного марганца в трехвалентный строго стехиометрична и протекает согласно уравнению (1). Это позволило разработать как потенциометрический [1], так и визуальный методы [2] определения марганца, основанные на вышеупомянутой реакции (1).

Результаты, получаемые этими методами, хорошо воспроизводимы, а само определение осуществляется значительно проще и быстрее, чем другими методами, так как отпадает необходимость в предварительном окислении марганца до семивалентного состояния.

В отличие от других объемных методов определения марганца—висмутатного, персульфатно-серебряного, хлоратного и т. д.—этот метод применим в присутствии кобальта, хрома и хлоридов. Таким образом, рассматриваемый метод имеет ряд преимуществ, что несомненно должно способствовать его дальнейшему внедрению в практику аналитических лабораторий. Однако теоретические основы этого метода еще недостаточно разработаны и, поэтому, не получили соответствующего отражения в литературе. Так, например, нет систематических данных о влиянии различных комплексобразующих анионов на потенциал  $Mn^{3+}/Mn^{2+}$  системы, не во всех случаях известен состав образующихся в растворе комплексных соединений трехвалентного марганца, нет данных о влиянии комплексобразующих анионов на окислительный потенциал применяемого окислителя, т. е.  $MnO_4^-/Mn^{3+}$  — системы и т. д.

Выяснение всего вышеперечисленного поможет установить состав и свойства интересных для аналитической химии соединений трехвалентного марганца, а также укажет на оптимальные условия,

необходимые для оксидиметрического определения марганца по схеме  $Mn^{2+} - e = Mn^{3+}$ .

Данная статья посвящена изучению влияния пирофосфата и фторида на потенциал  $Mn^{3+}/Mn^{2+}$ -системы.

### 1. Влияние пирофосфата на окислительно-восстановительный потенциал $Mn^{3+}/Mn^{2+}$ -системы

Кроме введения специфических комплексообразующих анионов, изменение величины окислительно-восстановительного потенциала может быть вызвано изменением кислотно-щелочного равновесия среды; поэтому потенциал интересующей нас  $Mn^{3+}/Mn^{2+}$ -системы был исследован в зависимости от двух вышеуказанных факторов. При этом применялась следующая методика: к 150 мл насыщенного раствора дважды перекристаллизованного пирофосфата натрия добавляли 5 или 10 мл 0,1 М раствора сульфата двухвалентного марганца. Затем исследуемый раствор нейтрализовался 4 н.  $H_2SO_4$  в присутствии индикатора. Последний от опыта к опыту подбирался таким образом, чтобы рН испытуемой смеси последовательно повышался. К подготовленному описанным образом раствору двухвалентного марганца прибавлялся из бюретки титрованный раствор перманганата калия в количестве, необходимом для того, чтобы в растворе соотношение концентраций  $Mn^{3+}$  к  $Mn^{2+}$  стало равным 1:1\*. Остальные детали измерения были аналогичны описанным ранее в другой нашей статье [3]. По окончании измерения рН испытуемого раствора проверялся электрометрически с применением хингидронного или стеклянного электрода. Был охвачен интервал значений рН, применяемый при определении марганца исследуемым методом, т. е. та область значений рН, в которой образующийся пирофосфатный комплекс трехвалентного марганца обладает еще достаточной стабильностью (рН=3—8).

При сравнении величин потенциалов  $Mn^{3+}/Mn^{2+}$ -системы, полученных для различных значений рН в насыщенном растворе пирофосфата натрия, ясно видна зависимость указанного потенциала от рН (см. табл. 1 и рис. 1).

Согласно литературным данным [4], потенциал  $Mn^{3+}/Mn^{2+}$ -системы в 15 н. серной кислоте равен примерно 1,51 вольт. Данные таблицы 1 говорят о том, что в присутствии пирофосфата при рН = 3 потенциал исследуемой окислительно-восстановительной системы снижается до 0,96 вольт. Дальнейшее понижение кислотности заметно изменяет потенциал  $Mn^{3+}/Mn^{2+}$ -системы и при рН = 6—7 последний достигает почти 0,50 вольт.

\* При расчете учитывалось и то количество  $Mn^{3+}$ , которое получалось в результате восстановления  $MnO_4^-$  иона.

Такое изменение величины потенциала  $Mn^{3+}/Mn^{2+}$ -системы можно объяснить следующим образом. Константы ионизации пирофосфорной кислоты равны:

$$K_1 = 1,4 \cdot 10^{-1} (pK_1 = 0,85) \quad K_2 = 1,1 \cdot 10^{-2} (pK_2 = 1,96)$$

$$K_3 = 2,9 \cdot 10^{-7} (pK_3 = 6,54) \quad K_4 = 4,0 \cdot 10^{-10} (pK_4 = 9,40)$$

Таблица 1  
Влияние пирофосфата на величину потенциала  $Mn^{3+}/Mn^{2+}$ -системы при различн. рН ( $C_{Na_2P_2O_7} \approx 0,3M, t = 22^\circ$ )

рН	Потенциал системы в вольтах по отношению к н. водородному электроду
3,09	0,96
3,48	0,92
3,92	0,82
3,98	0,79
4,24	0,70
4,40	0,69
5,46	0,61
5,50	0,60
5,58	0,59
5,84	0,56
6,12	0,52
6,21	0,52
6,63	0,51
6,83	0,51
7,02	0,49
7,90	0,43

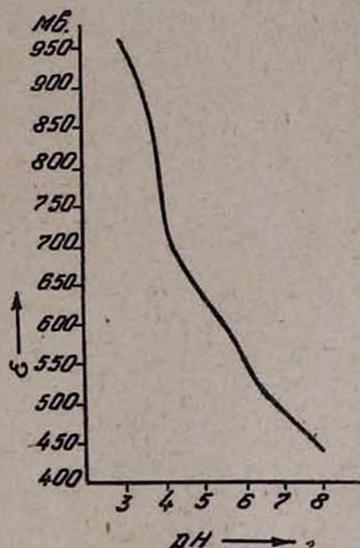
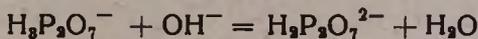


Рис. 1. Потенциал системы  $Mn^{3+}/Mn^{2+}$  при различном рН в насыщенном растворе пирофосфата натрия.

Следовательно, в растворе, содержащем пирофосфат натрия, в зависимости от рН возможно образование нескольких различных по составу комплексообразующих анионов. Так, при

$$pH = \frac{pK_1 + pK_2}{2} = \frac{0,85 + 1,96}{2} = 1,40$$

исследуемый раствор будет содержать практически только  $H_2P_2O_7^-$ -ионы; при дальнейшем повышении рН, последние будут переходить в  $H_2P_2O_7^{2-}$ -ионы



Переход в основном завершается при:

$$pH = \frac{pK_2 + pK_3}{2} = \frac{1,96 + 6,54}{2} = 4,25$$

В более щелочных растворах будет присутствовать также и  $HP_2O_7^{3-}$ -ион:  $H_2P_2O_7^{2-} + OH^- = HP_2O_7^{3-} + H_2O$ , концентрация кото-

рого достигает своего максимального значения (т. е. раствор будет содержать почти целиком  $\text{HP}_2\text{O}_7^{3-}$ -ионы) при

$$\text{pH} = \frac{\text{p}K_3 + \text{p}K_4}{2} = \frac{6,54 + 9,40}{2} = 7,97.$$

При значении  $\text{pH} > 8$  пирофосфатный комплекс трехвалентного марганца разлагается согласно уравнению (2).

Таким образом, характер комплексообразующего аниона меняется с изменением  $\text{pH}$  раствора. Соответственно меняются состав и устойчивость комплексов трехвалентного марганца, а именно: при  $\text{pH} \approx 4,25$  потенциал исследуемой системы будет определяться стабильностью  $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7)_3]^{3-}$ -комплексного аниона, при  $\text{pH} > 4,25$  раствор кроме указанного комплекса будет содержать также и  $[\text{Mn}(\text{HP}_2\text{O}_7)_2]^{3-}$ -ион.

Как это видно из данных таблицы 1, второй из указанных комплексных ионов обладает большей стабильностью, так как потенциал  $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$ -системы с дальнейшим повышением значения  $\text{pH}$  продолжает последовательно снижаться. Образованием стабильных комплексов трехвалентного марганца следует объяснить и то обстоятельство, что потенциал рассматриваемой системы почти не зависит от концентрации  $\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7^{2-}$  и  $\text{HP}_2\text{O}_7^{3-}$ -ионов, если концентрация превышает стехиометрически необходимую (см. табл. 2).

Таблица 2

Влияние концентрации\* пирофосфата на потенциал  $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$ -системы ( $\text{pH} \approx 6,90$ ,  $t = 18^\circ$ )

$C_{\text{K}_2\text{P}_2\text{O}_7}$ мл	Потенциал системы в вольтах по отношению к н. водородному электроду
0,28	0,48
0,28	0,48
0,56	0,48
0,56	0,49
1,12	0,49
1,12	0,49
1,68	0,50
1,68	0,50
2,24	0,50
2,24	0,50

## 2. Влияние фторида на окислительно-восстановительный потенциал $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$ -системы

Сначала была исследована зависимость потенциала интересующей нас системы от  $\text{pH}$  при постоянной концентрации щелочного фторида. Значение  $\text{pH}$  регулировалось добавлением разбавленной (4 н.) серной кислоты. В ходе опытов выяснилось, что фторидный комплекс трехвалентного марганца при значениях  $\text{pH} < 2$  не образуется, а при  $\text{pH} > 5,5$  разлагается согласно уравнению (2). Поэтому приведенные в таблице 3 и на рисунке 2 данные охватывают сравнительно узкий интервал значений  $\text{pH}$ .

\* Ввиду ограниченной растворимости пирофосфата натрия в этой серии опытов был применен пирофосфат калия.

Таблица 3

Влияние фторида на величину потенциала  $Mn^{3+}/Mn^{2+}$ -системы при различном рН ( $C_{NH_4F} = 2,0M, t = 18^\circ$ )

рН	Потенциал системы в вольтах по отношению к н. водородному электроду
2,61	0,86
3,72	0,76
4,19	0,73
5,44	0,70

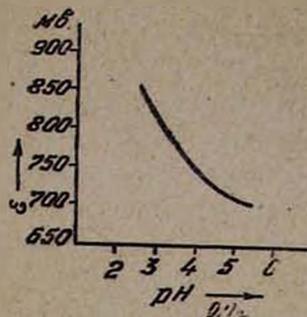


Рис. 2. Потенциал системы  $Mn^{3+}/Mn^{2+}$  при различном рН, в 2,0 М растворе фторида аммония.

Применение в качестве комплексообразующего\* аниона сравнительно слабой кислоты ( $pK$  для  $H_2F_2 = 3,13$ ) требует ограничения кислотности, так как с увеличением рН растет концентрация свободного аниона. Отсюда следует, что концентрация фтор-иона фактически регулируется изменением рН. Чтобы уяснить себе зависимость потенциала  $Mn^{3+}/Mn^{2+}$ -системы от концентрации фторида, необходимо измерение проводить при одной и той же величине рН. Поэтому был поставлен еще один ряд опытов, где при одном и том же рН изменялась концентрация фторида (см. табл. 4 и рис. 3).

Таблица 4

Влияние концентрации фторида на величину потенциала  $Mn^{3+}/Mn^{2+}$ -системы ( $pH \approx 4,20, t = 18^\circ$ )

$C_{NH_4F}$ м/л	Потенциал системы в вольтах по отношению к н. водородному электроду
0,4	0,85
0,8	0,81
1,2	0,78
2,0	0,73
3,2	0,69

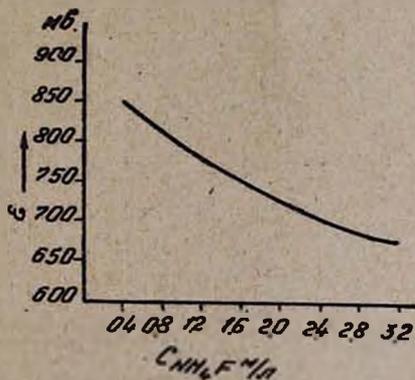


Рис. 3. Влияние концентрации фторида на величину потенциала системы  $Mn^{3+}/Mn^{2+}$ , при  $pH = 4,20$ .

При сравнении всех полученных данных можно сделать предварительные выводы о стабильности исследуемых комплексов трехвалентного марганца. Исходя из того факта, что в присутствии пи-

\* Согласно данным некоторых авторов образующееся соединение трехвалентного марганца, по-видимому, представляет собою двойную соль трехвалентного марганца типа  $(MnF_6)Me$  или  $(MnF_6)Me_2$ .

рофосфата окислительно-восстановительный потенциал  $Mn^{3+}/Mn^{2+}$ -системы характеризуется более низкими значениями, можно прийти к заключению, что пирофосфатный комплекс устойчивее фторидного.

Полученные данные позволяют судить об оптимальных условиях кислотности и концентрации комплексообразующих анионов для исследуемого оксидиметрического определения марганца. Эти же данные могут быть использованы для расчета константы равновесия основной реакции рассматриваемого метода определения марганца при различных условиях, для расчета константы устойчивости пирофосфатных и фторидных комплексов трехвалентного марганца, если состав последних достоверно известен и т. д.

### В ы в о д ы

1. Исследовано влияние рН и концентрации пирофосфата на окислительно-восстановительный потенциал  $Mn^{3+}/Mn^{2+}$ -системы.
2. Определена зависимость величины окислительно-восстановительного потенциала  $Mn^{3+}/Mn^{2+}$ -системы от кислотности и концентрации фторида.

Ереванский государственный  
университет

Поступило 7 VIII 1957

Վ. Մ. Թարվայան և Մ. Գ. Էքիմյան

ՊԻՐՈՓՈՍՖԱՏԻ ԵՎ ՖՏՈՐԻԴԻ ԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ  $Mn^{3+}/Mn^{2+}$  ՍԻՍՏԵՄԻ  
ՕՔՍԻԴԱՑՄԱՆ-ՎԵՐԱՎԱՆԳՆՄԱՆ ՊՈՏԵՆՑԻԱԼԻ ՎՐԱ

Ա մ փ ո փ ու մ

Հետազոտված է մի քանի կոմպլեքսագոյացնողների ազդեցութիւնը  $Mn^{3+}/Mn^{2+}$  սխտեմի պոտենցիալի վրա՝ եռարժեք մանգանի միացութիւնները ուսումնասիրելու նպատակով:

Պիրոֆոսֆատի ներկայութեամբ փորձնականորեն ստացված տվյալների համաձայն հետազոտվող սխտեմի պոտենցիալը, երբ  $pH=3$ , իջնում է մինչև 0,96 վոլտ:  $pH$ -ի արժեքի հետագա բարձրացումը նկատելիորեն փոխում է պոտենցիալը և  $pH=6-7$  դեպքում վերջինս հասնում է 0,5 վոլտի: Հետազոտվող սխտեմի օքսիդացման — վերականգնման պոտենցիալի մեծութեան ալդ իջնելը բացատրվում է տարբեր բաղադրութեան կոմպլեքսների առաջացմամբ: Երբ  $pH > 8$ , եռարժեք մանգանի պիրոֆոսֆատային կոմպլեքսը քայքայվում է:

Եռարժեք մանգանի բավականաչափ կայուն կոմպլեքսների առաջացմամբ պետք է բացատրել և այն հանգամանքը, որ  $Mn^{3+}/Mn^{2+}$  սխտեմի պոտենցիալը կախված չէ պիրոֆոսֆատի կոնցենտրացիայից, եթե վերջինիս կոնցենտրացիան անցնում է ստեխիոմետրորեն անհրաժեշտ կոնցենտրացիայից: Եռարժեք մանգանի ֆտորիդային կոմպլեքսը կայուն է  $pH=2-3,5$  ին-

տերվալում: Թթվալուծիան նշված պայմաններում  $Mn^{3+}/Mn^{2+}$  սխտեմի պոտենցիալը փոփոխվում է 0,86—0,7 վոլտի սահմաններում: Ճտորիդի կոնցենտրացիան 0,4 — 3,2 մլ փոփոխելիս հետազոտվող սխտեմի պոտենցիալը, рН-ի միևնույն արժեքի դեպքում (рН=4), փոփոխվում է 0,85—0,68 վոլտ: Պիրոֆոսֆատի ներկալուծիամբ  $Mn^{3+}/Mn^{2+}$  - սխտեմի օքսիդացնող-վերականգնող պոտենցիալի համար բնորոշ են ավելի ցածր արժեքներ. հետևաբար պիրոֆոսֆատային կոմպլեքսը ֆտորիդային կոմպլեքսի համեմատությամբ ավելի կալուն է:

Ստացված տվյալները թույլ են տալիս դատելու մանգանի օքսիդիմեարիկ որոշման ժամանակ թթվալուծիան օպտիմալ պայմանների և կոմպլեքսագոյացնող անիոնի կոնցենտրացիայի մասին: Այդ տվյալները կարող են օգտագործվել ուսակցիալի հալսասարակչուծիան, եռարժեք մանգանի պիրոֆոսֆատային և ֆտորիդային կոմպլեքսների կալունուծիան հաստատունը հաշվելու համար, եթե վերջիններիս բաղադրուծիունը ճշտորեն հալտնի է:

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. E. Müller, O. Wale, Z. anorg. Chem. 129, 33 (1923); 130, 63 (1923); В. Гильтнер, Практика потенциометрических анализов, ОНТИ, Москва, 1936, стр. 128; В. М. Звенигородская, Р. Г. Готсдинер, Заводская лаборатория XII, 142 (1946); J. Lingans, R. Karplas, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. 18, 191 (1946); А. И. Бусев, Заводская лаборатория XIV, 1198 (1948); Д. А. Пчелинцев, Заводская лаборатория XXI, 1307 (1955).
2. В. М. Звенигородская, Заводская лаборатория XII, 152 (1946).
3. В. М. Тараян, М. Г. Экимян, Заводская лаборатория XIX, 639 (1953).
4. G. Grube, K. Huberich, Z. Electrochem. 29, 12 (1923).