

УДК 543.242:546.763

*О.В. Павлова, И.Л. Плаксиенко, В.И. Супрунович, Д.А. Головки***ТИТРИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОКИСЛИТЕЛЕЙ ЩЕЛОЧНЫМИ РАСТВОРАМИ Cr(III). СООБЩЕНИЕ II. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОКСОАНИОНОВ МАРГАНЦА****ГВУЗ «Украинский государственный химико-технологический университет», г. Днепропетровск
Полтавская государственная аграрная академия**

Показана возможность применения щелочных растворов хрома(III) в качестве титрантов для определения марганатов(VII, VI). Впервые при взаимодействии Mn(VII) с Cr(III) в сильно щелочной среде спектрофотометрическим и электрохимическими методами зафиксированы последовательные переходы $\text{MnO}_4^- \rightarrow \text{MnO}_4^{2-} \rightarrow \text{MnO}_4^{3-}$. Разработаны методики потенциометрического и амперометрического титрований для анализа растворов Mn(VI) при концентрации гидроксида натрия 10,0–15,0 М.

Введение

Как известно [1], использование титрантов-восстановителей осложнено их склонностью к окислению кислородом воздуха, что требует применения специальных мер при проведении анализа. Если же анализ необходимо осуществить в концентрированных щелочных растворах, то такие классические титранты как Fe(II), Sn(II), V(II), тиосульфат, аскорбиновая кислота и др., вследствие их нестабильности, не пригодны вовсе.

Ранее [2] нами была показана возможность использования щелочных растворов Cr(III) в качестве титрантов для определения аниона феррата(VI) в средах с высоким значением pH. Представляло интерес проверить их применимость для анализа и других окислителей, например оксоанионов марганца (MnO_4^{3-} , MnO_4^{2-} , MnO_4^-). Щелочные растворы анионов Mn(VI) и Mn(VII) в качестве объектов анализа основательно изучались с середины XX века, что было обусловлено разработкой промышленных методов получения перманганата калия путем электрохимического окисления марганца и его сплавов в щелочной среде [3–5]. Для определения перманганат- и марганат(VI)-ионов при их совместном присутствии в среде 1–5 М OH^- был предложен ряд йодометрических методик [5–7], характеризующихся, однако, сложностью реализации и недостаточно высокой точностью. Вместе с тем, основным методом определения оксоанионов Mn(VII), Mn(VI), Mn(V) в более концентрированных растворах (10–15 М OH^-) до настоящего времени остается прямая спектрофотометрия [8–9], которой свойствен узкий диапазон определяемых концентраций,

мешающее влияние коллоидного и твердофазного MnO_2 , пузырьков газа и т.д. Очевидно, что существующие методики не в полной мере отвечают требованиям современной аналитической химии.

Представленная работа посвящена изучению принципиальной возможности применения щелочных растворов Cr(III) в качестве нового титранта-восстановителя для определения оксоанионов марганца в концентрированных щелочных растворах и разработки эффективных и надежных аналитических методик.

Методика эксперимента

Растворы NaOH, а также щелочные хромитные растворы готовили способом, описанным в [2]. Водный раствор перманганата калия (~0,1 М) готовили по навеске кристаллического KMnO_4 с последующим установлением точной концентрации по общепринятой методике [11]. Для приготовления раствора марганата(VI) натрия навеску кристаллического KMnO_4 растворяли в концентрированном щелочном растворе с последующим нагреванием, как описано в [12], полученный раствор марганата(VI) стандартизовали фотометрически.

Потенциометрическое титрование щелочных растворов перманганата и марганата хромитом осуществляли способом, описанным для ферратных растворов [13].

Амперометрическое титрование с двумя индикаторными платиновыми микроэлектродами реализовывали на биамперометрическом анализаторе типа БАН-УНИИЗ.

Спектры поглощения в видимой области ре-

гистрировали на спектрофотометрах Specord M40 и СФ-46 в кварцевых кюветах с толщиной слоя 1 см относительно холостых растворов NaOH с концентрациями, соответствующими средам анализируемых растворов.

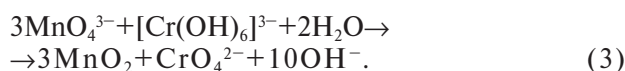
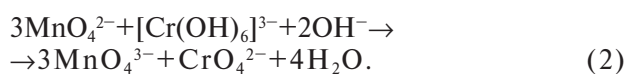
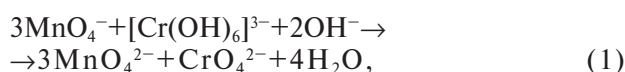
Температуру растворов поддерживали постоянной (293 К) при помощи ультратермостата U-4.

Результаты и обсуждение

Для проверки применимости щелочных хромитных растворов для определения оксоанионов марганца необходимо было установить, вступает ли Cr(III) в редокс-взаимодействие с мanganатами(V, VI, VII).

Колориметрическое титрование модельных растворов перманганата позволило зафиксировать последовательное изменение цвета растворов по мере добавления хромита от фиолетового до зеленого, затем от зеленого до голубого, а на последней стадии в голубом растворе наблюдалось выпадение бурого осадка, вероятно, MnO_2 .

Проведенные эксперименты с применением электрохимических методов показали, что на кривых потенциометрического (рис. 1, А) и амперометрического с двумя индикаторными электродами (рис. 1, Б) титрований MnO_4^- -ионов хромитом в концентрированных (10–15 М OH^-) щелочных растворах фиксируются три участка. Анализ полученных кривых показал, что мольное соотношение $\text{Mn(VII)}:\text{Cr(III)}$ в первой точке эквивалентности составляет приблизительно 3:1; во второй т.э. — ~3:2, а в третьей — ~1:1 соответственно. Из этого следует, что участки I, II и III (рис. 1, А и 1, Б) отвечают последовательным переходам: $\text{Mn(VII)} \rightarrow \text{Mn(VI)}$, $\text{Mn(VI)} \rightarrow \text{Mn(V)}$ и $\text{Mn(V)} \rightarrow \text{Mn(IV)}$ и уравнения реакций в таком случае имеют вид:



Протекание взаимодействий (1–3) подтверждается описанными визуальными фиксируемыми изменениями окраски раствора перманганата в процессе титрования.

Ввиду нестабильности перманганат-ионов в щелочной среде [10] первый участок на кривых титрований (рис. 1, А и 1, Б) и переход $\text{Mn(VII)} \rightarrow \text{Mn(VI)}$ (реакция (1)) может быть использован в аналитических целях лишь для оценки содержания перманганат-ионов в растворе, так как замечено, что объем титранта, израсходованный на взаимодействие с MnO_4^- , зависит от времени, затраченного на титрование (рис. 2). Таким образом,

достичь удовлетворительной точности при титриметрическом анализе щелочных растворов Mn(VII) сложно.

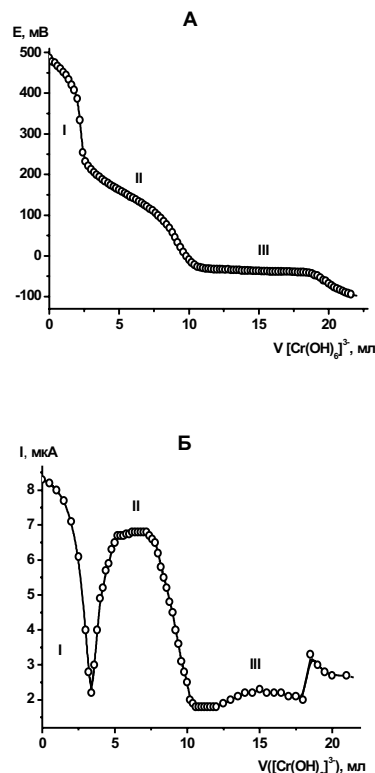


Рис. 1. Кривые потенциометрического (А) и «биамперометрического» (Б) титрований в 12,5 М NaOH: А) 10 мл раствора $1,00 \cdot 10^{-3}$ М MnO_4^- раствором $6,71 \cdot 10^{-4}$ М хромита; Б) 10 мл раствора $1,17 \cdot 10^{-3}$ М MnO_4^- раствором $6,65 \cdot 10^{-4}$ М хромита при $\text{ДЕ} = 0,05$ В (начало титрования через 2 мин после приготовления раствора, интервал добавления порций титранта — 10 с)

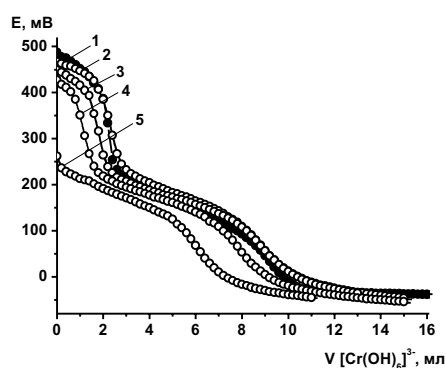


Рис. 2. Кривые потенциометрического титрования 10 мл раствора $1,00 \cdot 10^{-3}$ М MnO_4^- раствором $6,67 \cdot 10^{-4}$ М хромита в 12,0 М NaOH, начало титрования через: 1 — 2 мин 20 с; 2 — 2 мин 30 с; 3 — 7 мин; 4 — 11 мин; 5 — 22 мин с момента приготовления, интервал добавления порций титранта — 10 с

Известно [14,15], что манганат(VI)-ионы, в отличие от перманганата, в щелочной среде довольно стабильны. С целью проверки примени-

мости щелочных растворов хрома(III) для титриметрического определения MnO_4^{2-} -ионов прежде всего была детально изучена реакция Cr(III) с Mn(VI) спектрофотометрическим и электрохимическими методами. Полученные ЭСП показали, что для манганата(VI) в сильно щелочной среде (рис. 3) характеристичным является наличие трех полос поглощения с максимумами при $\lambda=350, 435$ и 605 нм ($\epsilon_{605}(\text{MnO}_4^{2-})=1540\pm30$ л·моль $^{-1}$ ·см $^{-1}$). Установлено также, что светопоглощение концентрированных щелочных растворов $1\cdot10^{-5}$ – $5\cdot10^{-3}$ М манганата(VI) подчиняется закону Бугера-Ламберта-Бера.

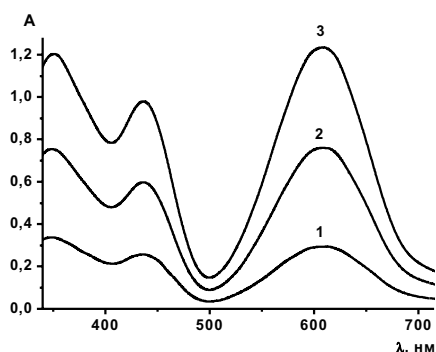


Рис. 3. ЭСП манганатных(VI) растворов в 12,5 М NaOH с концентрацией MnO_4^{2-} : 1 – $2,03\cdot10^{-4}$ М; 2 – $5,01\cdot10^{-4}$ М; 3 – $8,02\cdot10^{-4}$ М

Манганат(V) в щелочных растворах обладает низкой стабильностью из-за склонности к диспропорционированию и устойчивость растворов Mn(V) возрастает с увеличением концентрации гидроксид-ионов [10,16]. На их ЭСП в видимой области регистрируется только одна полоса поглощения с максимумом при $\lambda=670$ нм ($\epsilon_{670}=840$ л·моль $^{-1}$ ·см $^{-1}$) [17].

Спектральные характеристики остальных участников реакции (2) – хромит- и хромат(VI)-ионов были подробно описаны ранее [2].

Анализ ЭСП растворов, полученных при поэтапном добавлении к манганату(VI) хромита (рис. 4), позволяет утверждать, что в системе в результате взаимодействия происходит накопление ионов двух видов: манганата(V) и хромата(VI).

В момент достижения точки эквивалентности положение последнего в длинноволновой области максимума поглощения наблюдается четко при 670 нм (рис. 4, кривая 3); что подтверждает присутствие марганца исключительно в форме Mn(V). Наличие в растворе манганата(VI) смещало бы этот максимум в коротковолновую область. Рассчитанное теоретически и определенное спектрофотометрически количество Mn(V) в растворе в момент достижения эквивалентности практически совпадает ($4,50$ мкмоль против $4,56$ мкмоль), что исключает также образование значительного

количества взвешенного диоксида марганца, который, в случае присутствия, приводил бы к фиксации большего значения оптической плотности и, соответственно, более завышенного содержания манганата(V).

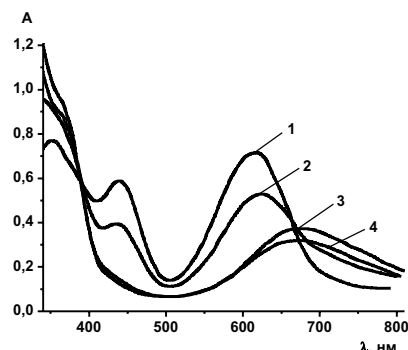


Рис. 4. ЭСП растворов, полученные при титровании 10 мл раствора $4,68\cdot10^{-4}$ М манганата(VI) раствором $3,90\cdot10^{-3}$ М хромита в 12,5 М NaOH: 1 – исходный раствор и оттитрованный на: 2 – 50%; 3 – 100%; 4 – трехкратный избыток титранта

На кривых потенциометрического (рис. 5) и амперометрического (рис. 6) с двумя индикаторными электродами титрования растворов манганата(VI) хромитом точка эквивалентности фиксируется при молярном соотношении Mn(VI):Cr(III) строго равном 3:1, что подтверждает стехиометрию протекающей реакции (2).

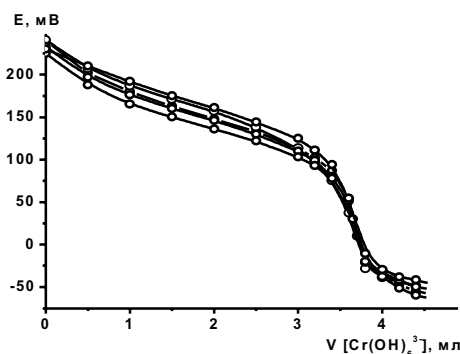


Рис. 5. Кривые потенциометрического титрования ($n=5$) 10 мл $5,01\cdot10^{-3}$ М раствора манганата(VI) раствором $4,46\cdot10^{-3}$ М хромита в 12,5 М NaOH

Форма кривой «биамперометрического» титрования раствора манганата хромитом «колоколообразная» (рис. 6) и является классической для обратимой пары Mn(VI)/Mn(V). При этом интервал накладываемого на электроды напряжения, при котором можно проводить анализ, небольшой и составляет $\Delta E=0,05$ – $0,10$ В.

Результаты сравнения предложенных методов с распространенным спектрофотометрическим способом представлены в таблице.

Определение MnO_4^{2-} -ионов различными методами в растворах 12,5 М NaOH, $P=0,95$; $n=5$

Проба, №	Потенциометрическое титрование		«Биамперометрическое» титрование		Прямая спектрофотометрия	
	Найдено MnO_4^{2-} , $\text{C}\pm\delta$, М	S_r	Найдено MnO_4^{2-} , $\text{C}\pm\delta$, М	S_r	Найдено MnO_4^{2-} , $\text{C}\pm\delta$, М	S_r
1	$(2,87\pm 0,08)\cdot 10^{-4}$	0,026	$(2,88\pm 0,06)\cdot 10^{-4}$	0,020	$(2,77\pm 0,10)\cdot 10^{-4}$	0,034
2	$(7,52\pm 0,09)\cdot 10^{-4}$	0,012	$(7,54\pm 0,09)\cdot 10^{-4}$	0,013	$(7,32\pm 0,24)\cdot 10^{-4}$	0,032
3	$(1,18\pm 0,01)\cdot 10^{-3}$	0,009	$(1,19\pm 0,01)\cdot 10^{-3}$	0,010	$(1,16\pm 0,03)\cdot 10^{-3}$	0,029

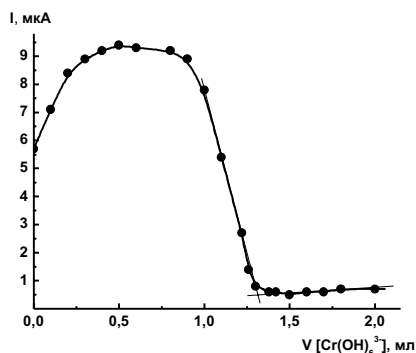


Рис. 6. Кривая амперометрического титрования с двумя индикаторными электродами 10 мл $2,57\cdot 10^{-3}$ М марганата(VI) раствором $6,86\cdot 10^{-3}$ М хромита при $DE=0,05$ В в 12,5 М NaOH

Из полученных данных (таблица) видно, что методики электротитриметрического определения марганата(VI) характеризуются завышенной ошибкой в $\sim 3\text{--}5\%$, обусловленной протеканием частичного диспропорционирования продукта взаимодействия — MnO_4^{3-} . Последний в процессе проведения анализа продуцирует некоторое количество определяемого иона. Уменьшить ошибку до $1\text{--}2\%$ можно, сократив время проведения аналитических процедур. Для этого предложено вначале проводить грубое титрование для определения приблизительного положения точки эквивалентности, а затем для установления точной концентрации марганата(VI) на начальном этапе титрант добавлять большими порциями, а вблизи точки эквивалентности — малыми.

Заключение

Таким образом, в работе обоснована перспективность применения в аналитической практике щелочных растворов хрома(III) в качестве нового титранта-восстановителя для определения оксоанионов марганца.

На основании полученных данных разработаны две экспресс-методики титриметрического определения марганата(VI) в средах $10\text{--}15$ М OH⁻ с потенциометрической и «биамперометрической» фиксацией точки эквивалентности. Предложенные электротитриметрические методики, не уступающие по своим метрологическим характеристикам существующим методикам, отличаются простотой и позволяют анализировать растворы марганата(VI) в диапазоне концентраций 10^{-4}--

10^{-2} М.

В дальнейшем представляется целесообразным разработку методов анализа растворов, содержащих одновременно несколько окислителей (например, феррат и перманганат, феррат и марганат и др.), поскольку последние могут иметь прикладное значение для обработки полимеров в технологических процессах получения диафрагм и мембран.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Берка А., Вултерин Я., Зыка Я. Новые ред-окс-методы в аналитической химии: Пер. с чешского. — М.: Химия, 1968. — 320 с.
2. Павлова О.В., Супрунович В.И., Головки Д.А. Титриметрическое определение окислителей щелочными растворами Cr(III). Сообщение I. Определение оксоферрата(VI) // *Вопр. химии и хим. технологии*. — 2011. — № 2. — С.83-87.
3. Получение концентрированных растворов марганцевых окислителей электролизом / Г.М. Доманская, Р.И. Агладзе, К.А. Чапичадзе, М.В. Чанкашвили // *Электрохимия марганца*; под ред. Р.И. Агладзе. — Тбилиси: Изд-во Мецниереба, 1975. — Т.5. — С.204-213.
4. Муджири Я.Н., Агладзе Р.И., Бахтадзе Э.И. Электрохимические исследования процесса получения перманганата калия / *Электрохимия марганца*; под ред. Р.И. Агладзе. — Тбилиси: Изд-во Мецниереба, 1969. — Т.4. — С.272-283.
5. Петриашвили Л.Д., Агладзе Р.И. Устойчивость перманганата и марганата калия в растворах КОН / *Электрохимия марганца*; под ред. Р.И. Агладзе. — Тбилиси: Изд-во Мецниереба, 1969. — Т.4. — С.284-289.
6. Шиголь М., Бучинская Н. Количественное определение перманганат- и марганат-ионов при их совместном присутствии // *Журн. аналит. химии*. — 1947. — Т.2. — № 6. — С.359-363.
7. Беляев Н.И., Писный В.М. Система $\text{KOH-K}_2\text{MnO}_4\text{-KMnO}_4\text{-H}_2\text{O}$ при 40°C // *Журн. неорг. химии*. — 1978. — Т.23. — № 1. — С.202-205.
8. Timmanagoudar P.L., Hiremath G.A., Nandibewoor S.T. Permanganate oxidation of chromium (III) in aqueous alkaline medium: a kinetic study by the stopped-flow technique // *Transition Metal Chem.* — 1997. — Vol.22. — № 2. — P.193-196.
9. Pol P.D., Mahesh R.T., Nandibewoor S.T. Kinetics and mechanism of chromium (III) oxidation of 1,10-phenanthroline

by alkaline permanganate // Transition Metal Chem. — 2004. — Vol.81. — № 1. — P.113-119.

10. Павлова О., Супрунович В., Головки Д. Вплив оксидантів мангану на стійкість лужних розчинів натрій феррату (VI) // Вісник Львівського нац. ун-ту. Сер. Хімія. — 2011. — Вип.52. — С.217-224.

11. Тулюпа Ф.М., Панченко І.С. Аналітична хімія: Навчальний посібник. — Дніпропетровськ: УДХТУ, 2002. — 657 с.

12. Руководство по неорганическому синтезу / Ред. Г. Брауэра. — М.: Мир, 1985. — Т.5. — С.1687.

13. Павлова О.В., Супрунович В.И., Головки Д.А. Влияние карбонатов на точность количественного определения аниона феррата(VI) // Вопр. химии и хим. технологии. — 2010. — № 4. — С.107-111.

14. Jezowska-Trzebiatowska B., Kalecinski J. Kinetics and mechanism of disproportionation of manganate(VI) // Bull. Acad. polon. sci. Ser. sci. chim., geol. et. geogr. — 1959. — Vol.7. — № 6. — P.411-416.

15. Duke F.R. The disproportionation of manganate ion. Manganese dioxide as heterogeneous catalyst // J. Phys. Chem. — 1952. — № 7. — P.882-884.

16. Jezowska-Trzebiatowska B., Nawojka J. The kinetics and mechanism of disproportionation of sodium hypomanganate // Bull. Acad. polon. sci. Ser. sci. chim. — 1962. — Vol.10. — № 7. — P.361-366.

17. Lott K.A.K., Symons M.C.R. Structure and reactivity of transition Metal. Part V. Quadrivalent Manganese // J. Chem. Soc. — 1959. — № 3. — P.829-833.

Поступила в редакцию 28.12.2012