

ОПРЕДЕЛЕНИЕ МАРГАНЦА В РАЗНЫХ СТЕПЕНЯХ ОКИСЛЕНИЯ

Проведён анализ литературных данных о методах определения химических форм марганца в разных степенях его окисления. Показано, что такие задачи лишь частично решены для определения Mn (II, III, IV) в марганцевых рудах. Экспериментально установлены возможности редоксметрического определения Mn (III, IV) в некоторых люминесцентных материалах.

Марганец относится к давно известным (1774 г., К. Шееле), хорошо изученным, достаточно распространенным и широко применяемым элементам. Кроме разнообразного и масштабного использования марганца в металлургии, его соединения эффективно применяют для получения твёрдых электролитов, магнитных материалов, катализаторов [1,2], ферритов [3], люминофоров [4—6].

Существенно, что функциональные свойства перечисленных материалов определяются присутствием разновалентных соединений марганца (II, III, IV, VII).

С помощью различных физико-химических методов (ионселективных электродов, инверсионной вольтамперометрии, ультрафильтрации, диализа, электрофореза, ЯМР- и ЭПР-спектроскопии) [7], термодинамических расчётов [8] и редоксметрии [9] рассмотрены физико-химические формы марганца в пресных [7] и морских [8] водах, океанических микроконкрециях [9].

Отмечена различная биологическая активность и токсичность марганца в разных степенях окисления [10]. Обстоятельно и разнообразно систематизированы методы определения и стабилизации состояния окисления ионов переходных металлов, в том числе марганца [11–15]. Констатируется, что для неустойчивых форм Mn (III, IV, VI), склонных к диспропорционированию и редокс превращениям, возможно их фиксирование в кристаллических решётках твёрдых тел, расплавах, при комплексообразовании, в апротонных растворителях [11–13]. Сформулированы общие правила стабилизации высших степеней окисления ионов переходных металлов высокоэлектроотрицательными лигандами (F^- , O^{2-}), образующими преимущественно ионные связи. Для стабилизации низших степеней окисления более пригодны электроннодефицитные лиганды со свободными орбиталями, образующими ковалентные связи [12,13]. Установлено, что в отличие от водных растворов в апротонных растворителях отсутствует диспропорционирование Mn (III):



Для идентификации ионов марганца в разных степенях окисления эффективны различные магнитные и спектроскопические (электронная, мессбауэровская, фотоэлектронная спектроскопия, рентгенофазовый анализ) методы, ЭПР-, ИК- и КР-спектроскопия [14, 15].

Однако, даже в случае кристаллических веществ, трудности однозначного определения валентного состояния иона-примеси обусловлены неопределенностью

его местоположения в кристаллической решётке [14]. Поэтому для целей даже качественного установления ионов марганца в разных степенях окисления наряду с инструментальными методами целесообразно использовать прямые химические (редоксметрические) подходы [15].

Изложенное свидетельствует об актуальности и важности проблемы определения химических форм марганца в различных объектах. Тем не менее, в монографической [16,17], обзорной [18] и нормативной [19] литературе вопросам определения содержаний марганца в разных степенях окисления уделено мало внимания. Фактически в практике анализа марганцевых руд рекомендовано определение общего марганца (переведением всех форм в MnO_4^- и его титрованием солью Мора) и $\text{Mn}(\text{IV})$, основанного на его восстановлении оксалатом или солями $\text{Fe}(\text{II})$ [16,19].

При анализе марганцевых руд, используя селективное растворение различных оксидов марганца, разработаны методики титриметрического определения $\text{Mn}(\text{II})$, $\text{Mn}(\text{III})$, $\text{Mn}(\text{IV})$ [20-23]. Установлено, что извлечение из руд $\text{Mn}(\text{II})$ может быть достигнуто обработкой 6М $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ [20], смесью аммиака и NH_4Cl [21], трилона Б [21], 1М H_2SO_4 при нагревании в течение 24 ч. При использовании $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ полнота извлечения $\text{Mn}(\text{II})$ до 95-96% достигается за счёт введения в раствор перед нагреванием медного купороса [23]. Извлечённый $\text{Mn}(\text{II})$ переводят в MnO_4^- и титруют солями $\text{Fe}(\text{II})$. Из оставшейся части пробы извлекают $\text{Mn}(\text{III})$ обработкой смесью HPO_3 в конц. H_2SO_4 при 70-75°C в течение 1 ч [20] или смесью $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HF}$ [21]. Извлечённый $\text{Mn}(\text{III})$ прямо титруют солью Мора [20]. Остаток MnO_2 растворяют в титрованном растворе $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$, избыток которого оттитровывают перманганатом. Утверждение о большей точности визуального титрования по сравнению с потенциометрическим при определении MnO_2 и Mn_2O_3 в товарном пиролюзите для химических источников тока [24] нуждается в проверке. Заслуживает внимания способ перевода в раствор MnO_2 с помощью H_2SO_4 (55,5-60,2%) при температуре 60-70°C [25]. Существенно, что при этом в растворе соли $\text{Mn}(\text{SO}_4)_2$ отсутствуют соединения марганца в других степенях окисления.

Представляют несомненный интерес работы, посвященные использованию различных инструментальных методов для определения химических форм марганца [26-30].

На зависимости потери массы от содержания отдельных форм марганца основана методика термогравиметрического определения пиролюзита (MnO_2), манганита ($\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$), и псиломелана $[\text{BaMn}_9\text{O}_{16}(\text{OH})_4]$ в марганцевых рудах [26]. Этот же метод, но основанный на измерении площадей пиков окисления соответствующих форм, предложен для определения $\text{Mn}(\text{II})$ и $\text{Mn}(\text{III})$ в оксидных шпинелях [27].

Измерение амплитуды первой производной спектра ЭПР $\text{Mn}(\text{II})$ в порошке селенида кадмия позволяет быстро (без разложения пробы) определять марганец в интервале концентраций 0,1-10⁻⁴% [28].

Показана возможность косвенного определения отношения свободных ионов $\text{Mn}(\text{II})$ и связанных в комплекс ионов $\text{Mn}(\text{III})$ в водных растворах методом ЯМР-спектроскопии [29]. Заслуживает внимания методика совокупного определения $\text{Mn}(\text{III})$ и $\text{Mn}(\text{IV})$, основанная на различиях спектров поглощения пирофосфатных комплексов этих ионов:

Mn (III): $\epsilon_{398 \text{ нм}} = 4,98$; $\epsilon_{510 \text{ нм}} = 80,6$; Mn (IV): $\epsilon_{398 \text{ нм}} = 390$; $\epsilon_{510 \text{ нм}} = 110$.

При этом возможно определение 1-5% Mn (III) [30].

Обращено внимание на существенное влияние степени окисления марганца при его рентгенофлуоресцентном определении [31].

Анализ литературных данных показывает, что задачи определения химических форм марганца решены лишь частично и преимущественно в части анализа марганцевых руд на содержание Mn (II), Mn (IV) и Mn (III). Вопросы определения марганца в разных степенях окисления в других объектах, в частности, в люминесцентных материалах практически не рассмотрены и ждут своего решения.

Функциональные свойства оксидных и фторидных люминофоров, активированных ионами марганца, существенно зависят от содержания разновалентных форм активатора. Поэтому задачу определения Mn (II, III, IV) в неорганических материалах нужно признать актуальной. В настоящее время в научно-технической и нормативной литературе по контролю качества люминесцентных материалов решения такой задачи не описаны. Нами предпринята попытка разработать методики определения общего марганца и его форм Mn (II, III, IV) в материалах на основе двойных и сложных фторидов кальция и алюминия, активированных марганцем в разных условиях. В зависимости от условий синтеза получали материалы с разной окраской: белой [возможно присутствие Mn (II)], розовой [возможно частичное или полное окисление активатора до Mn (III)], бурой [возможно наличие Mn (IV)]. Стремление использовать для конечного определения простые и прецизионные химические и физико-химические методы анализа обусловило необходимость растворения исследуемых образцов. Для предотвращения изменений степеней окисления форм марганца в пробе при её разложении использовали фосфорную кислоту и другие реагенты, не проявляющие склонности к окислительно-восстановительным реакциям.

Предварительными опытами нами была установлена возможность сосуществования при совместном присутствии Mn (II) и Mn (III) в среде $\text{H}_3\text{PO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4$. Из литературы известно, что в сернокисло-пирофосфорнокислых растворах существуют фосфатные комплексы Mn (III) и Mn (IV).

Нами испытаны два варианта получения растворов комплексов Mn (III) из солей Mn (II) окислением KMnO_4 в среде $\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$ либо KBrO_3 в фосфорнокислой среде. Установлено, что в обоих случаях спектры поглощения фосфатных комплексов Mn (III) идентичны и при $(507 \pm 2) \text{ нм}$ имеют молярный коэффициент поглощения, равный $(68,2 \pm 0,7)$. Такие спектрофотометрические характеристики позволяют определять Mn (III) по собственной окраске его комплексов в присутствии больших избытков Mn (II). Минимально определяемое содержание Mn (III) 0,5 мг в 100 см³ раствора (при $A=0,050$ и $l=5 \text{ см}$).

Нами предпринята попытка определить спектрофотометрически содержание Mn (III) в исследуемых материалах после их растворения в орто- и конденсированной фосфорной кислотах. Образцы на основе CaAlF_5 таким образом растворить не удалось. Образец CaF_2 , активированный Mn (III) (окрашен в розовый цвет), полностью растворялся в конденсированной фосфорной кислоте, но при этом обесцвечивался и присутствие Mn (III) в растворе спектрофотометрически зафиксировать не удалось. Возможно, это связано с низкими содержаниями Mn (III).

Исследуемые образцы не удалось растворить в 0,1 М растворе ЭДТА как в кислой, так и в щелочной среде, а также в растворах AlCl_3 , H_3BO_3 , $\text{H}_3\text{BO}_3 + \text{HCl}$ (для связывания фторид-иона). Это означало невозможность использования спектрофотометрии для определения Mn (III, IV) в материалах на основе фторидов кальция и алюминия. Возможность определения марганца (III, IV) были найдены при обработке образцов смесью ЭДТА и иодид-иона, который в момент высвобождения из кристаллической решётки Mn (III, IV) стехиометрически окисляется до I_2 и последний может быть оттитрован тиосульфатом. Такой ход анализа позволил оценить содержание Mn (IV) в образце CaAlF_5 (коричневого цвета) на уровне 0,07%.

При обработке образца CaF_2 (розового цвета) смесью ЭДТА+KI окраска образца не изменяется и не фиксируется образование элементного иода, что связано, очевидно, с присутствием оксида Mn (III), который в этой смеси не растворяется. Образец CaF_2 обрабатывали 1%-ым раствором HNO_3 . Розовая окраска образца переходила в коричневую, вероятно, в результате реакции



Дальнейшая обработка этого образца смесью ЭДТА+KI позволила титрованием выделившегося I_2 установить содержание Mn (III) на уровне 0,03%.

Нами разработана методика фотометрического определения (по окраске MnO_4^-) общего марганца в образцах CaF_2 и CaAlF_5 . Установлено, что при обработке образцов смесью концентрированных H_3PO_4 и HCl (1:1) любые валентные формы марганца переходят в Mn (II), который полностью переходит из образца в раствор и может быть определён стандартным методом по окраске MnO_4^- после окисления Mn (II) периодатом или персульфатом калия.

Найдено содержание общего марганца (% мас) в CaF_2 - 0,93; CaAlF_5 (белый) - 1,37; CaAlF_5 (коричневый) - 8,69. На основании полученных данных о содержаниях общего марганца и его форм можно констатировать, что лишь незначительная доля активатора в процессе синтеза переходит в степени окисления +3 и +4, а основная его часть находится в форме Mn (II).

Литература

1. Мельников П. П., Феррасин Л. К., Гафт М., Комиссарова Л. Н. // Неорган. матер.- 1998.-Т.34, №10.-С.1204-1207.
2. Зубковская В. Н., Зубковская А. В., Вишняков А. В. и др. // Журн. неорган. химии.-2000.-Т.45, №4.-С.575-580.
3. Марганецсодержащие ферриты. Синтез и физико-химические свойства. / Под ред. Спицына В. И. и Пахомовой Н. Л.- М.: Наука, 1986.-135 с.
4. Ефрюшина Н. П., Шамигурина О. А., Жихарева Е. А. и др. // Неорган. матер.-1992.-Т.28, №1.-С.137-140.
5. Злотникова Н. Н., Стоянова С. Л., Шамигурин А. В., Ефрюшина Н. П. // Неорган. матер.- 1992.-Т.28, №4.-С.935-937.
6. Шамигурин А. В., Жихарева Е. А., Стоянова С. Л., Ефрюшина Н. П. // Неорган. матер.- 1994.-Т.30, №12.-С.1563-1566.
7. Chiswell B., Mokhtar M. B. // Talanta.-1986.-V.33, №8.-P. 669-677.
8. Савенко В. С. // Геохимия.-1990.-№6.-С.842-851.
9. Грамм-Осипов Л. М., Петрова В. В., Волкова Т. И., Тищенко П. Я. // Геохимия.- 1987.-№6.-С.862-868.

10. Марганец. Гигиенические критерии состояния окружающей среды. ВОЗ.- М.: Медицина, 1985.- 119 с.
11. Yamaguchi K. S., Sawyer D. T. // Israel J. Chem.-1985.-V.25, №2.-P.164-176.
12. Мартыненко Л. И., Спицын В. И. / Избран. гл. неорган. химии.-М.: Изд-во МГУ, 1986.-287 с.
13. Кузнецов С. А., Стангрит П. Т. // Журн. приклад. химии.-1993.-Т.66, №12.-С.2702-2709.
14. Кулагин Н. А., Свиридов Д. Т. Введение в физику активированных кристаллов.- Харьков: Изд-во "Вища школа", 1990.-324 с.
15. Кисилёв Ю. М. // Журн. неорган. химии.-1998.-Т.43, №12.-С.2010-2019.
16. Стёпин В. В., Силаева Е. В., Плисс А. М. Курбатова В. И., Крючкова Л. М., Поносов В. И. Анализ чёрных металлов, сплавов и марганцевых руд.-М.: Metallurgizdat, 1964.-502 с.
17. Лаврухина А. К., Юкина Л. В. Аналитическая химия марганца.-М.: Наука, 1974.-220 с.
18. Chiswell. V., Rauchle G., Pascoe M. // Talanta.-1990.-V.3, №2.-P.237-259.
19. ГОСТ 22772.0-22772.7-77. Руды марганцевые и концентраты. Методы химического анализа.
20. Лаврухина А. К. // Журн. аналит. химии.-1949.-Т.4, №1.-С.40-45.
21. Мильнер Р. С. // В сб. "Фазовый химический анализ руд и минералов".- Л.: Изд-во ЛГУ, 1962.- С.138.
22. Рылькова А. С., Черевик В. В., Самборская Л. Е. // Завод. лабор.-1986.-Т.52, №8.-С.15-17.
23. А. с 1442505 СССР / Гринберг Г. П., Зайцева О. А.
24. Писный В. М., Куликов Б. А., Хохлова Н. Н. / В сб "Получ. и исслед неорган. соед. йода, брома, марганца и магния".-Крым: НПО "Йодобром". Черкассы, 1991.-С.15-17.
25. Добрышин К. Д., Кириллов В. В., Головкина М. Т. // В сб. "Теорет. и эксперим. исслед. процессов, упр., машин и агрегатов пищев. технол.".-Л., 1986.-С.109-115.
26. Gillot B. // Acad. Sci. Paris.- 1987.-V.304, №18.-P.1103-1106. РЖХ.1987. 24Г182.
27. Черевик В. В., Ляшенко В. С. / В сб. "Хим. комбинир. обогащ. и анализ руд чёрн. метал." М., 1989.- С.49-54.
28. Nagy V. Yu., Grazhulene S. S., Petrukhin O. M. and a. o. // Anal. Chim. Acta.-1986.-V.185.-P.119-126.
29. Kellar K. E., Foster N. // Anal. Chem.-1991.-V. 63, №24.-P. 2919-2924.
30. Zhou Huanchun, Mitamura S. // Anal. Lett.-1992.-V.25, №5.-P.911-918.
31. Kataria S. K. Govil R., Saxena A., Bajpei H. N. // X-Ray Spectrom.-1986.-V.15, №1, P.49-53.

Н. О. Чивирёва, В. П. Антонович, О. М. Ласовська, Н. М. Голік

ВИЗНАЧЕННЯ МАРГАНЦЮ У РІЗНИХ СТУПЕНЯХ ОКИСЛЕННЯ

Анотація

Здійснено аналіз літературних даних щодо методів визначення хімічних форм марганцю у різних ступенях його окислення. Показано, що такі задачі лише частково вирішені для визначення Mn (II, III, IV) в його рудах. Експериментально встановлені можливості редоксметричного визначення Mn (III, IV) у деяких люмінесцентних матеріалах.

N. A. Chivirjova, V. P. Antonovich, O. N. Lasovskaja, N. N. Golik

THE DETERMINATION OF MANGANUM IN DIFFERENT DEGREE OF THE OXIDATION

Summary

The analysis of literature data has been performed concerning the methods for determination of manganum chemical forms in different degree of its oxidation. It was shown that such tasks are only partly resolved for determination of Mn (II, III, IV) in manganese ores. The possibilities of redoxmetrie determination of Mn (III, IV) in some luminescent materials have been experimentally established.