

**ИССЛЕДОВАНИЯ ПО АМАЛЬГАМНО-ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКОМУ
ПОВЕДЕНИЮ МАРГАНЦА И ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЕГО В АЗОТНОЙ
КИСЛОТЕ И РЯДЕ СОЛЕЙ**

И. П. МАМОНТОВА, А. А. КАПЛИН

(Представлена научно-методическим семинаром кафедры физической
и коллоидной химии)

В ряде работ [1—3] изучено электрохимическое поведение марганца. Методом амальгамной полярографии с накоплением определена растворимость марганца в ртути, равная $(1,2 \pm 0,4) \cdot 10^{-3}$ вес. % при 25°C . Эти данные хорошо совпадают с результатами, полученными другими методами. В работе [1] изучена природа марганцевых амальгам методом амальгамной полярографии с накоплением на стационарной ртутной капле. Авторы подвергали амальгаму марганца анодному окислению в одних случаях сразу после получения, в других — после выдерживания амальгамы в контакте с раствором. Обнаружено, что при старении марганцевой амальгамы, находящейся в контакте с раствором, исчезает пик анодного окисления марганца при $-1,25$ в и появляются новые пики при более положительных потенциалах. По мнению авторов, это явление объясняется образованием соединения Mn с Hg . Но авторы [5] не подтверждают этого предположения; ими показано, что в чистом растворе после старения амальгамы наблюдается только анодный пик окисления Mn при $\varphi = -1,3$ в (н.к.э.), а возникновение пиков при более положительных потенциалах обусловлено не образованием интерметаллического соединения Mn с Hg , а цементацией марганцем примесей более электроположительных металлов (например, Zn , Pb) из раствора. Восстановление марганца до металла удается провести в основных растворах с хлоридом щелочного металла ($\varepsilon_{1/2} = -1,45$ до $-1,60$ в), а также в присутствии некоторых лигандов ($\varepsilon_{1-2} = -1,6$ до $-1,7$ в). В кислых растворах восстановлению марганца мешает выделение водорода. В ацетатно-буферных растворах Mn не восстанавливается. В работе [6] изучена возможность использования стационарного и вращающегося Pt электрода для предварительного накопления Mn в виде MnO_2 на фоне боратного и аммиачного буферных растворов. При растворении MnO_2 на полярограмме наблюдается четкий пик, потенциал его зависит от pH фона, высота его пропорциональна концентрации Mn в растворе в интервале 10^{-6} — 10^{-5} М ($\varphi_0 = -1,8$ в при pH 7). Определению не мешают щелочные металлы, Zn , Co , Cd , Cu ; мешают Fe , Al , Pb . Изучение марганца на стационарном капельном и пленочном ртутных электродах затруднено вследствие малой растворимости марганца в ртути и легкой окисляемости амальгамы марганца. В работе [7] найдены условия для определения субмикрограммовых количеств Mn в присутствии 10^{-6} % примесей Cu , Pb , Cd , Zn и Ni , в присутствии ионов Fe^{+2} , не превышающих концентрацию марганца более чем в 50 раз. Работ по изучению амаль-

гамно-полярографического поведения Мп и определению его в особо чистых объектах сравнительно немного. Нами начаты систематические исследования в этом направлении. В табл. 1 приведены характеристики анодных пиков марганца на ряде фонов. Рабочим электродом являлся ртутный пленочный электрод, электродом сравнения служил насыщенный каломельный электрод. В качестве стандартных растворов марганца использовались водные растворы $MnCl_2$ или $MnSO_4$ различной концентрации. Получены зависимости высоты анодного пика Мп от потенциала и времени электролиза. Зависимость высоты анодного пика Мп от концентрации его в растворе представляет собой прямую линию, проходящую через начало координат, что позволяет использовать данный метод в аналитических целях. Разброс точек, начинающийся с концентрации $2,5 \cdot 10^{-4} M$, связан, вероятно, с достижением предела растворимости марганца в ртути.

Из зависимости величины анодного тока от концентрации ионов Мп в растворе рассчитана растворимость Мп в ртути, равная $2,0 \cdot 10^{-3}$ вес. % при $23^\circ C$. Для расчета коэффициента диффузии Мп в ртути по бросковым токам использована методика Стромберга и Захаровой. Рассчитанная величина коэффициента диффузии Мп в ртути $1,3 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2 \text{ сек}^{-1}$, как и величина растворимости Мп в ртути, совпадает с литературными данными.

Таблица 1

Анодные пики Мп на различных фонах. Условия опыта: $V_{p-pa}=4 \text{ мл}$; $\varphi=-1,8 \text{ в}$; $\tau_3=5 \text{ мин}$; $C_{Mn}=3,3 \cdot 10^{-7} \text{ г}$; $S=4 \cdot 10^{-8} \text{ а/мм}$

№ п. п.	Фон	$i \cdot 10^{-6} (\text{а})$	$\varphi_{Mn} (\text{В})$	$\sigma (\text{мВ})$
1	0,1 М NaCl	1,32	-1,43	61,0
2	1 М NaCl	1,86	-1,43	66,0
3	1 М KCl	0,84	-1,41	100,0
4	1 М KNO_3	пики	не получены	
5	1 М KSCN	0,88	-1,43	78,0
6	1 М $Na_4 P_2 O_7$	пики не получены		
7	0,1 М $BaCl_2$	0,96	-1,43	66,6
8	1 М KOH	0,36	-1,43	132,0

На основе проведенных исследований нами предлагаются методики определения Мп в HNO_3 о. ч. и в ряде солей.

Определение Мп в HNO_3

Марганец в азотной кислоте находится в виде $Mn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ с $t_{кип} 129,4^\circ C$, поэтому при выпаривании навески азотной кислоты температуру не следует поднимать выше $100^\circ C$, чтобы избежать потерь марганца. Навеску HNO_3 следует выпаривать досуха, так как выделяющийся на электроде водород будет маскировать анодные пики марганца. Предлагаемая методика основана на выпаривании азотной кислоты и последующем полярографировании марганца на фоне 0,1 N раствора NaCl. В имеющейся в лаборатории азотной кислоте о. ч. марганец не обнаружен. Минимально определяемая концентрация Мп с относительным стандартным отклонением 0,33 будет $1,14 \cdot 10^{-7} \%$ при навеске 5 г. Дли-

тельность анализа 2,5 часа. Совместно с Мп в азотной кислоте возможно определение Zn, Cd, Pb и Cu.

Определение Мп в иодате лития

Методика определения Мп в LiIO_3 основана на разложении навески (0,1 г) в 3 мл HCl без нагревания. Затем проводится упаривание раствора при 130°C , добавляется 4 мл H_2O и проводится полярографическое определение Мп на полученном фоне. Марганец в LiIO_3 не обнаружен. Чувствительность методики $1,27 \cdot 10^{-5}\%$ со стандартным отклонением 0,33. Длительность анализа 2 часа.

Определение Мп в арсенате цезия и фосфате калия

Обе соли хорошо растворимы в воде, но растворы этих солей нельзя использовать непосредственно в качестве фонов для полярографического определения Мп, так как рН образующейся среды равно 5. В результате наших исследований показано, что полярографическое определение Мп может проводиться только в щелочной среде при $\text{pH} = 10$ ввиду мешающего влияния водорода. Минимально определяемая концентрация Мп в арсенате цезия и фосфате калия $1,26 \cdot 10^{-5}\%$ из навески 0,05 г, длительность анализа 1,5 часа. В фосфате калия Мп не обнаружено, результаты анализа арсенида цезия сведены в табл. 2.

Таблица 2

Статистическая обработка анализа CsH_2AsO_4 на содержание Мп

n	$\bar{x}_{\text{ср}}$	$\Sigma x - \bar{x}_{\text{ср}} ^2$	$S\bar{x}_{\text{ср}}$	$\varepsilon = S\bar{x} t_\alpha$	$\pm \varepsilon \%$
4	$2,21 \cdot 10^{-5} \%$	0,5296	0,21	0,588	26,7

ЛИТЕРАТУРА

1. W. Kemula, L. Galus. Roczn. Chem. 36, № 7—8, 1223—1238, 1962.
2. А. А. Ланге, С. П. Бухман, М. Т. Козловский. Труды института хим. наук Академии наук Казахской ССР, т. 21, 93—102, 1969.
3. А. А. Ланге, А. В. Ширинских, С. П. Бухман. Изв. АН КазССР, сер. хим. № 2, 68—70, 1970.
4. И. Е. Краснова, А. И. Зебрева. «Электрохимия», т. II, вып. I, стр. 96, 1966.
5. И. Е. Краснова, А. И. Зебрева. ЖФХ, 38, № 6, 1675—1676, 1964.
6. Hrabankowa E., Dolezal J., Mazin V. «J. Electroanal. Chem.», 22, № 2, 195—201, 1969.
7. V. Fano. «Microchemical Journal», 15, № 3, 422—427, 1970.