

УДК 543.062+546.711

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СРЕДНЕЙ СТЕПЕНИ ОКИСЛЕНИЯ МАРГАНЦА В СЛОЖНЫХ МАНГАНИТАХ

Л. В. Боровских, Г. Н. Мазо, В. М. Иванов

(кафедра неорганической химии, кафедра аналитической химии)

Разработана методика титриметрического определения марганца (III, IV) в сложных оксидах состава $A_{1-x}B_xMnO_{3+\delta}$, где $0 \leq x \leq 1$. Методика позволяет определять долю марганца (IV) из навески 40–60 мг с относительной погрешностью $\leq 5\%$.

В последнее время возрос интерес к сложным оксидам перовскитоподобной структуры, обладающим рядом интересных электрических, магнитных и каталитических свойств. Так, соединения $La_{1-x}Sr_xMnO_{3+\delta}$, где $0 \leq x \leq 1$, проявляют эффект гигантского магнетосопротивления, обладают электронной проводимостью и каталитической активностью в окислительно-восстановительных процессах [1–3]. Эти свойства во многом определяются подвижностью кислорода, входящего в состав соединений. Содержание кислорода, а следовательно, и формальная степень окисления марганца зависят от доли содержания заместителя, условий получения и дальнейшей обработки образца (температура отжига, парциальное давление кислорода).

В литературе имеются сведения по определению содержания кислорода в сложных манганитах на основании результатов магнитных измерений, термогравиметрического анализа и других физических методов [4, 5], но отсутствуют методики химического анализа данных соединений, обладающие достаточной точностью и воспроизводимостью.

Цель данной работы – разработка методики определения средней степени окисления марганца химическим методом в различных манганитах общей формулы $A_{1-x}B_xMnO_{3+\delta}$, где А – редкоземельный элемент, В – щелочноземельный элемент и $0 \leq x \leq 1$.

Экспериментальная часть

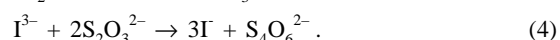
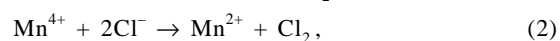
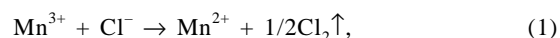
Растворы готовили из реагентов квалификации «ч.д.а.» или «х.ч.». Использовали раствор $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ (0.05 М), раствор конц. HCl, 20%-й раствор KI, свежеприготовленный 1%-й раствор крахмала. Концентрацию рабочего раствора тиосульфата натрия контролировали перед началом работы по стандартному раствору нитрата меди, приготовленному растворением навески электролитной меди (99.999% Cu) в азотной кислоте (1:1).

Для проведения экспериментов использовали прибор, изображенный на рисунке. При разработке методики использовали образцы состава $LaMnO_3$ и $SrMnO_3$, полученные керамическим методом. Однофазность образцов подтверждена методом рентгенофазового анализа.

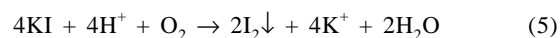
Результаты и их обсуждение

Анализ манганитов представляет известные трудности, связанные с переводом образцов в растворенное состояние, а также с присутствием марганца в разных

степенях окисления. Методика основана на титровании раствором тиосульфата иода, который вытесняется из раствора иодида калия хлором, выделившимся при растворении навески образца манганита в конц. HCl:

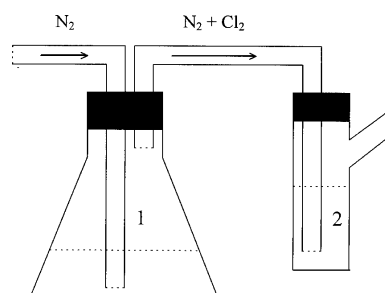


Манганиты лантана и стронция относительно плохо растворяются в кислотах. Для сокращения времени растворения перед проведением анализа образец необходимо тщательно перетереть в агатовой ступке, а растворение проводить в конц. HCl при нагревании. Кроме того, раствор KI может реагировать с кислородом воздуха по реакции



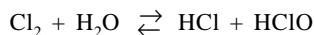
и образующийся иод будет вносить значительную погрешность в результаты определения. Во избежание этого мы предлагаем разделить сферы реакций растворения (1), (2) и окисления KI хлором (3), а также проводить реакции (1)–(3) при пропускании тока N_2 , который не только создает инертную атмосферу, но и переносит выделившийся газообразный хлор из колбы, где происходит растворение навески, в пробирку с раствором KI.

Иодид калия берут в значительном избытке по сравнению со стехиометрией для создания условий количественного протекания реакций (1)–(3) и более полного раство-



Прибор для определения средней степени окисления марганца в манганитах: 1 – колба для растворения навески в конц. HCl, 2 – пробирка, содержащая раствор KI

рения выделившегося иода. Следует отметить, что в присутствии конц. HCl реакция диспропорционирования хлора по уравнению



не идет, а растворение образца при нагревании исключает возможность внесения погрешности за счет растворения хлора в воде, так как растворимость Cl_2 в воде при 80° близка к нулю [6].

Определение степени окисления марганца в LaMnO_3 и SrMnO_3 . В колбу 1 (рисунок) емкостью 200–250 мл помещают навеску 40–60 мг (с точностью 0.1 мг) тщательно измельченного вещества, около 20 мл конц. HCl и растворяют при пропускании тока N_2 . При этом выделяющийся хлор током азота переносится в пробирку 2, содержащую 10 мл 20%-го раствора KI. Растворение (при нагревании до 70 – 80°) проводят до тех пор, пока раствор, содержащий навеску, полностью не обесцветится, а затем еще несколько минут до полного удаления растворенного хлора. Содержимое пробирки 2 количественно переносят в коническую колбу емкостью 100 мл и титруют раствором тиосульфата натрия, используя в качестве индикатора 1%-й раствор крахмала.

Результаты анализов образцов LaMnO_3 и SrMnO_3 представлены в табл. 1, 2.

В ходе анализа образцов были получены следующие характеристики:

V/m – рабочий критерий для приблизительной оценки воспроизводимости результатов, где V – объем тиосульфата натрия, пошедший на титрование (мл), m – масса навески (г),

x – доля Mn^{4+} в манганитах стронция и лантана, которую рассчитывали исходя из равенства

$$\frac{m}{M} \left(x + (1-x) \frac{1}{2} \right) = \frac{V \cdot c}{2}, \text{ откуда } x = \frac{V \cdot c \cdot M}{m} - 1,$$

где M – молярная масса анализируемого соединения, c – концентрация раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (M).

Были рассчитаны характеристики воспроизводимости методики:

$$\text{средние значения } \bar{x} = \frac{1}{n} \sum x_i,$$

$$\text{относительные стандартные отклонения } S_r = \frac{s}{\bar{x}} = \frac{1}{\bar{x}} \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n-1}},$$

$$\text{доверительный интервал } \delta = \frac{t_P \cdot s}{\sqrt{n}}.$$

В первом случае (LaMnO_3) $S_r = 0.038$ и $\delta = 0.01$, во втором (SrMnO_3) – $S_r = 0.0023$ и $\delta = 0.003$. Таким образом, состав образца манганита лантана соответствует $\text{LaMnO}_{3+0.12}$, а манганита стронция – $\text{SrMnO}_{3-0.03}$.

Оценку правильности проводили методом «введено – найдено» с использованием образца Mn_2O_3 гарантированной чистоты. Результаты приведены в табл. 3.

На основании полученных данных было показано, что относительная погрешность определения марганца не превышает 5%.

Был проведен также анализ образца, представляющего механическую смесь 20 мг LaMnO_3 и 20 мг SrMnO_3 , полученную путем перетирания в течение 15 мин при многократном перемешивании. Из трех опытов было получено среднее значение $x = 0.61$, тогда как рассчитанное значение доли $\text{Mn}(\text{IV})$ составляло 0.63.

Таким образом, предложенная методика, позволяющая определить долю $\text{Mn}(\text{IV})$ с относительной погрешностью, не превышающей 5%, может быть использована для анализа сложных манганитов.

Т а б л и ц а 1

Определение доли Mn^{4+} в манганите лантана
($P = 0.95, n = 5$)

Номер образца	1	2	3	4	5	Среднее
V/m , мл/г	101.4	102.1	102.9	102.4	101.7	102.1
x	0.22	0.24	0.24	0.24	0.23	0.23

Т а б л и ц а 2

Определение доли Mn^{4+} в манганите стронция
($P = 0.95, n = 5$)

Номер образца	1	2	3	4	5	Среднее
V/m , мл/г	206.7	205.1	208.4	207.8	204.9	206.6
x	0.948	0.947	0.952	0.950	0.947	0.949

Т а б л и ц а 3

Результаты анализа образца Mn_2O_3

Навеска Mn_2O_3 , мг	29.3	28.4	31.0
Определено Mn, мг	20.0	19.2	21.0
Рассчитано Mn, мг	20.4	19.8	21.6

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Rao C.N.R., Cheetham A.K., Mahesh R. // Chem. Mater. 1996. **8**. P. 2421.
2. Guldickemeier M., Sasaki K., Gauckler L.J., Riess I. // Solid State Ionics. 1996. №86–88. P. 691.
3. Tascon J.M.D., Conz6les T.L. // React. Kinet. Catal. Lett. 1980. **15**. №2. P. 185.
4. Ramirez A.P. // Condens. Matter. 1997. **9**. P. 8171.
5. Kuo J.H., Anderson H.H., Sparclin D.M. // J. Solid State Chem. 1989. **83**. P. 52.
6. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. М., 1989.

Поступила в редакцию 03.09.98