

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

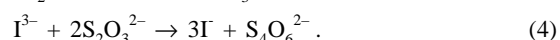
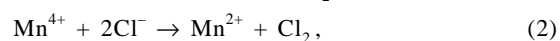
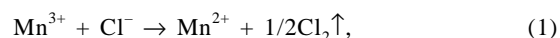
Растворы готовили из реагентов квалификации «ч.д.а.» или «х.ч.». Использовали раствор  $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$  (0.05 М), раствор конц. HCl, 20%-й раствор KI, свежеприготовленный 1%-й раствор крахмала. Концентрацию рабочего раствора тиосульфата натрия контролировали перед началом работы по стандартному 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.

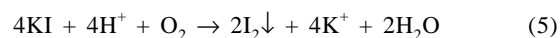
### Результаты и их обсуждение

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:

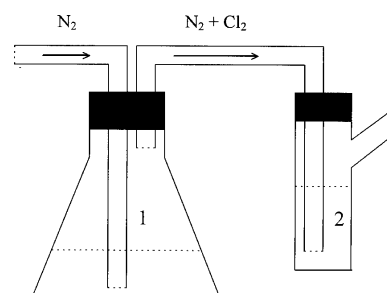


Манганиты лантана и стронция относительно плохо растворяются в кислотах. Для сокращения времени растворения перед проведением анализа образец необходимо тщательно перетереть в агатовой ступке, а растворение проводить в конц. HCl при нагревании. Кроме того, раствор KI может реагировать с кислородом воздуха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



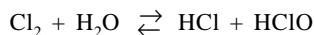
и образующийся иод будет вносить значительную погрешность в результаты определения. Во избежание этого мы предлагаем разделить сферы реакций растворения (1), (2) и окисления KI хлором (3), а также проводить реакции (1)–(3) при пропускании тока  $N_2$ , который не только создает инертную атмосферу, но 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  $\text{Cl}_2$  в воде при  $80^\circ$  близка к нулю [6].

**Определение степени окисления марганца в  $\text{LaMnO}_3$  и  $\text{SrMnO}_3$ .** 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  $\text{N}_2$ . При этом выделяющийся хлор током азота переносится в пробирку 2, содержащую 10 мл 20%-го раствора KI. Растворение (при нагревании до  $70$ – $80^\circ$ ) 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  $\text{LaMnO}_3$  и  $\text{SrMnO}_3$  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  $\text{Mn}^{4+}$  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 ( $\text{LaMnO}_3$ )  $S_r = 0.038$  и  $\delta = 0.01$ , во втором ( $\text{SrMnO}_3$ ) –  $S_r = 0.0023$  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  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  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  $\text{LaMnO}_3$  и 20 мг  $\text{SrMnO}_3$ , 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  $\text{Mn}^{4+}$  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  $\text{Mn}^{4+}$  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  $\text{Mn}_2\text{O}_3$**

|                                      |      |      |      |
|--------------------------------------|------|------|------|
| Навеска $\text{Mn}_2\text{O}_3$ , 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