

О КОМПЛЕКСНОМ ИОНЕ В РАСТВОРАХ, СОДЕРЖАЩИХ МАРГАНЦЕВЫЕ И АММОНИЕВЫЕ СОЛИ

Р. И. Агадзе

Московский химико-технологический институт имени Д. И. Менделеева.

Целый ряд авторов [1] указывает, что добавка солей аммония при электроотложении тяжелых металлов служит хорошим буфером. Неоднократно замечалось при электролизе водных растворов хлористого и сернокислого марганца, что после добавки иона аммония ванна противостояла изменению pH.

Fink и Kolodney [2], проводящие потенциометрическое титрование двух растворов на основании полученных кривых (рис. 1), также приписывают сернокислому аммонiu большую буферную способность.

Известно также, что из растворов, содержащих соли аммония, осаждение гидроокиси марганца затруднено. Во всех классических трудах по аналитической химии [3] это явление объясняется буферной способностью солей аммония, основанной на равновесии между диссоциированной солью аммония и недиссоциированной гидроокисью аммония:

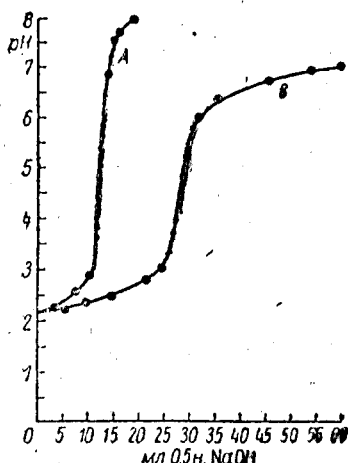
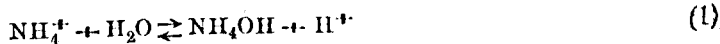


Рис. 1. Кривые потенциометрического титрования.

A — раствор, содержащий 200 г/л $\text{MnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; B — раствор, содержащий 20 г/л $\text{MnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ + 200 г/л $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.

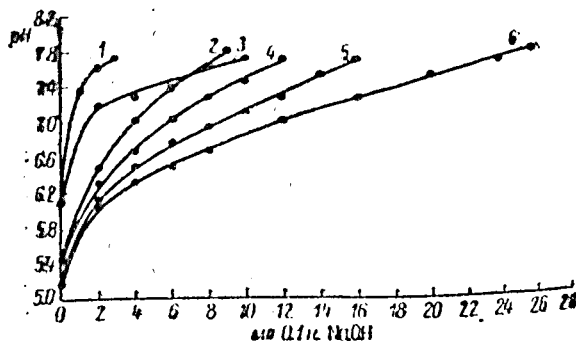


Рис. 2.

Кривая 1 относится к раствору, содержащему NH_4Cl — 100 г/л; кривая 2 относится к раствору, содержащему $\text{MnCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ — 500 г/л; кривая 3 относится к раствору, содержащему $\text{MnCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ — 500 г/л + NH_4Cl — 25 г/л; кривая 4 относится к раствору, содержащему $\text{MnCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ — 500 г/л + NH_4Cl — 50 г/л; кривая 5 относится к раствору, содержащему $\text{MnCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ — 500 г/л + NH_4Cl — 100 г/л; кривая 6 относится к раствору, содержащему $\text{MnCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ — 500 г/л + NH_4Cl — 150 г/л.

Чтобы выяснить причину буферного действия, получаемого при добавлении аммониевых солей, мы заготовили растворы хлористого марганца с добавками разного количества хлористого аммония и сернокислого марганца с добавками сернокислого аммония. К заготовленным растворам добавлялась по частям щелочь (титрование) и одновременно измерялся pH раствора. Полученные данные сведены в табл. 1 и 2, где даются непосредственно измеренные значения разности потенциалов в милливольты и соответствующие этим значениям величины pH. Измерение проводилось с помощью потенциометра и цепи, составленной из каломельного и хингидронного полуэлементов.

Т А Б Л И Ц А 1.

С о с т а в р а з в о р а

[illegible]

ТАБЛИЦА 2

С о с т а в р а о т в о р е в

[illegible]

На основании полученных данных построены диаграммы (рис. 2 и 3). На ординате отложены значения pH раствора, а на абсциссе мл добавленной 0.1 н. щелочи.

Рассматривая кривые, приведенные на рис. 2, мы видим, что если сравнить кривую раствора хлористого марганца (кривая 2) с кривой, полученной для хлористого аммония (кривая 1), то буфером можно считать скорее хлористый марганец, чем хлористый аммоний.

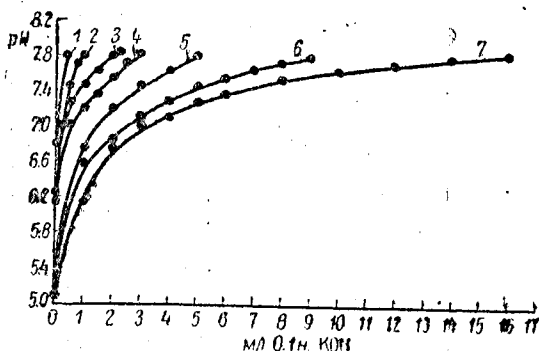


Рис. 3.

Кривая 1 относится к раствору, содержащему 100 г/л $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$; кривая 2 относится к раствору, содержащему 300 г/л $\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$; кривая 3 относится к раствору, содержащему 150 г/л $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$; кривая 4 относится к раствору, содержащему 450 г/л $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$; кривая 5 относится к раствору, содержащему 300 г/л $\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} + 25$ г/л $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$; кривая 6 относится к раствору, содержащему 300 г/л $\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} + 50$ г/л $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$; кривая 7 относится к раствору, содержащему 300 г/л $\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} + 150$ г/л $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.

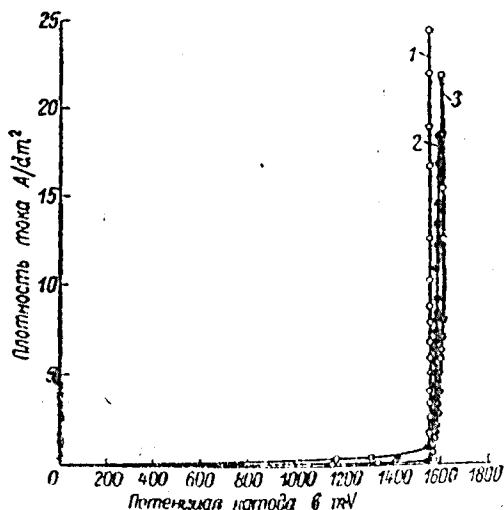


Рис. 4. Катодные поляризационные кривые.

Кривая 1 относится к электролиту, содержащему 400 г/л $\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, температура 50° ; кривая 2 относится к электролиту, содержащему 400 г/л $\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, температура 20° ; кривая 3 относится к электролиту, содержащему 350 г/л $\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, температура 20° .

Катод — медный, затем покрывающийся марганцем.

Удивительным оказалось то, что когда были взяты растворы, содержащие как хлористый марганец, так и хлористый аммоний, то они оказались обладающими огромной буферной способностью, намного превосходящей способность растворов как хлористого аммония, так и хлористого марганца, взятых в отдельности. То же самое получилось и для растворов, содержащих одновременно MnSO_4 и $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.

В виду того, что кривые для смесей марганцевых и аммониевых солей оказались более противостоящими изменениям pH, чем марганцевые и аммониевые соли в отдельности, допустить, что получаемая буферность происходит только за счет гидролиза хлористого или сернокислого аммония по вышеприведенному уравнению (1), нельзя. Тогда поневоле возникает вопрос, за счет чего же появилась буферная способность?

Мы обратили внимание на следующее обстоятельство:

pH раствора 300 г/л $\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} = 6.14$,
pH раствора 150 г/л $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 = 6.23$,
pH раствора 300 г/л $\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} + 150$ г/л $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 = 5.10$.

То же самое для хлористого марганца:

pH раствора 500 г/л $\text{MnCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} = 6.14$,
pH раствора 100 г/л $\text{NH}_4\text{Cl} = 5.53$,
pH раствора 500 г/л $\text{MnCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + 100$ г/л $\text{NH}_4\text{Cl} = 5.01$.

Таким образом при добавлении пона аммония как к раствору сернокислого, так и к раствору хлористого марганца происходит увеличение кислот-

ности раствора, причем это увеличение кислотности не может быть приписано добавляемым аммониевым солям. Спрашивается, почему раствор стал кислым? И этот факт требует объяснения.

На существование комплексных соединений марганца с аммиаком в твердом виде указывалось сравнительно давно.

Как указывает Goloso [4], хлористый марганец медленно присоединяет аммиак при температуре 160° и быстро на холоду, с образованием соединения $(\text{MnCl}_2 \cdot 6\text{NH}_3)$ белого цвета, изотермическим разложением которого можно получить хлористый марганец с содержанием двух $(\text{MnCl}_2 \cdot 2\text{NH}_3)$ и одной

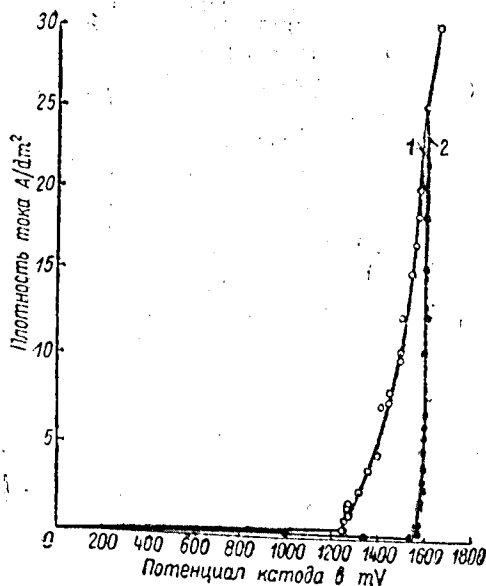


Рис. 5. Катодные поляризационные кривые.

Кривая 1 относится к электролиту, содержащему 300 г/л $\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и 70 г/л $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$; кривая 2 относится к электролиту, содержащему 300 г/л $\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, температура 28° .

Катод — медный, затем покрывающийся марганцем.

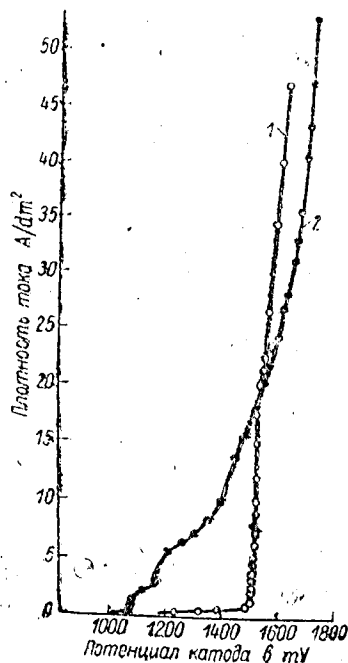


Рис. 6. Катодные поляризационные кривые.

Кривая 1 относится к раствору, содержащему 600 г/л $\text{MnCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; кривая 2 относится к раствору, содержащему 600 г/л $\text{MnCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и 100 г/л NH_4Cl , температура 18° .

Катод — медный, затем покрывающийся марганцем.

$(\text{MnCl}_2 \cdot \text{NH}_3)$ молекул аммиака. Rose [5] также указывает на существование соединения $\text{MnCl}_2 \cdot \text{NH}_3$ в твердом виде.

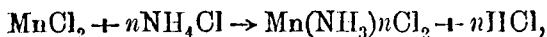
Biltz и Hüttig [6] и Ephraim и Linn [7] указывали на существование разных аммиакатов хлористого марганца. В одной из работ Ephraim [8] даже дает значения упругости диссоциации для этих аммиакатов.

Что касается сульфата марганца, то в отношении его также имеются указания [9], что безводный сульфат марганца поглощает аммиак и образует соединение $\text{MnSO}_4 \cdot 6\text{NH}_3$. В литературе указывается также на существование солей сернокислого марганца с содержанием 5, 2, 1 и 0.5 молекул аммиака. Укажем еще на интересную работу Журнакова и Воскресенской [10] по поводу аномальных твердых растворов в системе $\text{NH}_4\text{Cl} - \text{MnCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$.

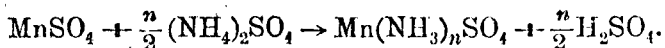
Существование аммиакатов марганца в твердом состоянии дает нам некоторое основание предположить наличие их в растворе.

Мы предполагаем, что при добавке, например, к раствору хлористого марганца хлористого аммония образуется комплексное соединение, а именно: $\text{Mn}(\text{NH}_3)_n\text{Cl}_2$. Реакция образования этого комплексного соединения и является

причиной понижения рН (т. е. образования свободной кислоты) при добавлении к хлористому марганцу хлористого аммония, так как, согласно реакции

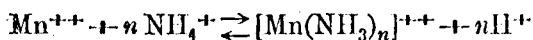


образуется свободная кислота. Аналогично для сернокислого марганца:



Если мы в отношении хлористого и сернокислого аммония можем допустить, что они сильно диссоциированы, то в отношении комплекса $[\text{Mn}(\text{NH}_3)_n]^{++}$ этого никак сказать нельзя.

В существовании этого комплексного иона в растворе мы и находим причину огромной буферной способности марганцевых солей в присутствии иона аммония, так как мы имеем в этом случае равновесие:



для которого константа реакции:

$$K = \frac{[\text{Mn}(\text{NH}_3)_n^{++}] \cdot [\text{H}^+]^n}{[\text{Mn}^{++}] \cdot [\text{NH}_4^+]^n},$$

откуда:

$$\text{pH} = -\lg [\text{H}^+] = \frac{1}{n} \lg \frac{[\text{Mn}^{++}] \cdot [\text{NH}_4^+]^n}{[\text{Mn}(\text{NH}_3)_n^{++}]} - \frac{1}{n} \lg K,$$

причем, исходя из учения Вернера о координационных числах, n скорее всего будет иметь значение, равное 6, хотя возможно для n и значение меньше 6, именно 4 или 2.

Таким образом, когда мы к раствору марганцевой соли в присутствии иона аммония добавляем щелочь, то этим мы уменьшаем (связываем) свободные водородные ионы, в виду чего для сохранения равновесия образование водородных ионов и комплекса идет в усиленной степени. Можно даже ориентировочно рассчитать концентрацию комплексного иона по уменьшению рН при прибавлении аммониевой соли к раствору марганцевой соли:

рН раствора, содержащего 300 г/л $\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} = 6.14$,

откуда концентрация $\text{H}^+ = 0.72 \cdot 10^{-6}$ г/ион/л;

рН раствора, содержащего 300 г/л $\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} + 25$ г/л $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 = 5.10$,

откуда концентрация $\text{H}^+ = 0.8 \cdot 10^{-5}$ г/ион/л.

$\Delta \text{pH} \rightarrow \Delta [\text{H}^+] = 0.8 \cdot 10^{-5} - 0.72 \cdot 10^{-6} = 0.728 \cdot 10^{-5}$ г/ион/л, что дает для концентрации комплекса $[\text{Mn}(\text{NH}_3)_6]^{++}$ в растворе, содержащем 300 г/л $\text{MnSO}_4 + 25$ г/л $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, значение:

$$\frac{0.728 \cdot 10^{-5}}{6} 1.2 \cdot 10^{-5} \text{ г/ион/л.}$$

При снятии катодных поляризационных кривых растворов солей марганца мы нашли, что в случае добавки к раствору иона аммония ход кривой становится намного более пологим (рис. 4, 5 и 6). Эти поляризационные кривые сняты с помощью установки, схема которой приведена на рис. 7. Более пологий ход кривых, полученных при добавке иона аммония, по сравнению с кривыми, полученными без добавки, указывает на обеднение раствора ионами марганца, что, по нашему мнению, можно объяснить только комплексобразованием.

Следует также отметить, что при получении металлического марганца электролизом водных растворов добавление иона аммония к электролиту способ-

ствует катодному отложению металлического марганца. Было найдено, что в присутствии иона аммония полученные катодные отложения марганца обладали намного более мелкокристаллической структурой, чем отложения, полученные из растворов, содержащих только марганцевые соли. Это обстоятель-

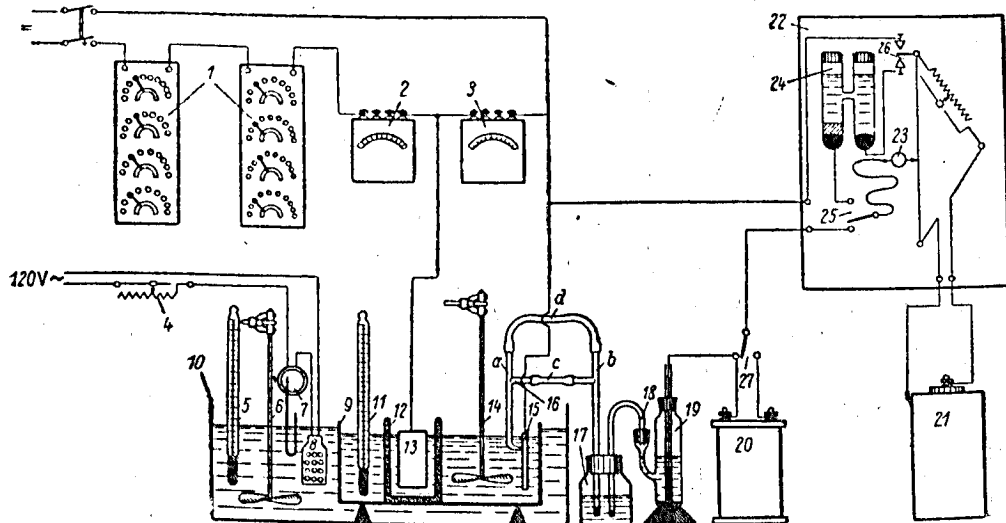


Рис. 7. Схема установки для снятия поляризационных кривых.

1 — реостат; 2 — миллиамперметр; 3 — вольтметр; 4 — реостат в терморегуляторе; 5 и 11 — термометры; 6 и 14 — мешалки; 7 — терморегулятор; 8 — кипятильник в терморегуляторе; 9 — ванна; 10 — диафрагма; 13 — анод; 15 — катод; 16 и 18 — соединительные трубки; 17 — соединительный сосуд с KCl; 19 — каломельный полуэлемент; 20 — нормальный элемент Вестона; 21 — аккумуляторная батарея, питающая и потенциометр; 22 — потенциометр; 23 — гальванометр потенциометра; 24 — нормальный элемент потенциометра; 25, 26 и 27 — переключатели.

ство также указывает на комплексобразование, так как в гальванотехнике хорошо известно, что полученные из комплексных соединений отложения металлов обладают более мелкокристаллической структурой, чем отложения, полученные из простых солей.

Выводы

На основании допущения о существовании комплексного иона $Mn(NH_3)_n^{++}$ в водном растворе, содержащем марганцевую и аммониевую соли, находится объяснение, почему:

- 1) система, состоящая из водных растворов аммониевых и марганцевых солей, обладает огромной буферной способностью, что благоприятствует электроотложению марганца из водных растворов, сохраняя постоянный pH электролита;
- 2) pH растворов смесей солей марганца и аммония меньше, чем pH раствора соли марганца и pH раствора соли аммония, взятых в отдельности;
- 3) в присутствии аммониевых солей полученные отложения имеют более мелкокристаллическую структуру, чем отложения, полученные из растворов, содержащих только соли марганца;
- 4) добавление аммониевых солей препятствует осаждению гидроокиси марганца (давно известный в аналитической химии факт);
- 5) катодные поляризационные кривые, полученные для растворов, содержащих, кроме марганцевой соли, и ион аммония, имеют намного более пологий ход, чем кривые, полученные для растворов, содержащих только соли марганца.

В заключение автор считает своим приятным долгом выразить благодарность проф. П. М. Лукьянову, под руководством которого выполнена диссертационная работа, часть которой составляет данная статья.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Виллитер Ж. Основы гальванотехники. Перевод с нем., 1937, стр. 187. ~ [2] Fink C. a. Kolodney M. Trans. Electrochem. Soc., 71, 237—300 (1937). — [3] Колт-гоф—Сендоль. Количественный анализ, перевод с англ., 1938. — [4] Geloso. Trait^e de chimie Minerale, 9, 490, 505 (1933). — [5] Rose. Pogg. Ann., 30, 148 (1830). — [6] Biltz a. Hüttig. Z. anorg. ch., 109, 89 (1920). — [7] Ephraim u. Linn. Ber., 46, 3742 (1913). ~ [8] Ephraim F. Z. Phys. Ch., 81, 513 (1913). — [9] Shelton. Trans. Am. Electrochem. Soc., 10 (1938); Schreinemakers. Chem. Weekblad, 6, 131 (1909). — [10] Курнаков Н. и Воскресенская Н. Изв. Акад. Наук СССР, серия хим., 3, 607—630 (1937).

Поступило в Редакцию
17 июля 1939 г.
