

Instytut Chemii UMCS
Zakład Chemii Analitycznej i Analizy Instrumentalnej
Kierownik: doc. dr hab. Kazimierz Sykut

Wojciech HALLIOP, Jerzy MATYSIK

Badania sferolitycznych produktów reakcji jonów Mn^{+2} i CrO_4^{-2}

Исследования сферолитных продуктов реакции ионов Mn^{+2} и CrO_4^{-2}

Untersuchungen der sphärolitischen Produkte der Reaktion von Mn^{+2} und CrO_4^{-2}

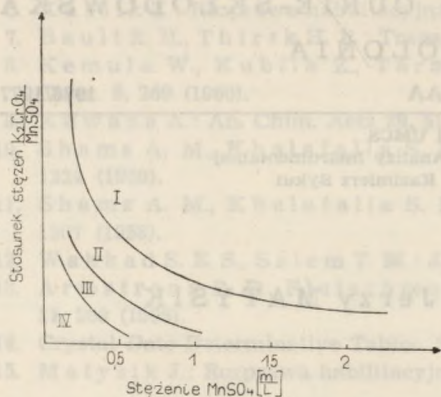
Reakcja jonów chromianowych z manganawymi może prowadzić do powstania różnych produktów dzięki utleniającym właściwościom CrO_4^{-2} i redukującym Mn^{++} , licznym stopniom utlenienia oraz skłonnościami obydwu jonów do tworzenia soli złożonych.

Piśmiennictwo podaje szereg wzorów dla związków powstających w tej reakcji: $K_2CrO_4 \cdot MnCrO_4 \cdot 2H_2O$ [1], $K_2CrO_4 \cdot 2MnCrO_4$ [2], $(NH_4)_2CrO_4 \cdot 2MnCrO_4$ [2, 3], $KMn_2Cr_2O_{10}H_3$ [3], $NH_3Mn_2Cr_2O_{10}H_3$ [3], $Cr_2Mn_3O_9$ ewentualnie $Cr_2(MnO_3)_3$ [1, 4, 5] lub $MnO \cdot 2MnCrO_4$ [3, 6, 7], $MnCr_2O_7$ [4, 5], $(NH_4)_2CrO_4 \cdot MnCrO_4$ [1]. Nie otrzymano natomiast dotychczas prostego, obojętnego chromianu manganawego.

Wśród produktów reakcji znajdowano obok kryształów i substancji bezpostaciowych utwory o rzadko spotykanej wśród osadów postaci foremnych, czarnych kuleczek o średnicy ok. 0,01 mm [8]. Celem niniejszej pracy było dokładniejsze rozpoznanie kształtu, warunków powstawania, właściwości i składu chemicznego tego osadu.

W badaniach wstępnych ustaliliśmy, że do wytrącenia osadu o cząstkach kulistych konieczna była w roztworze obok jonów CrO_4^{-2} i Mn^{++} także obecność K^+ lub NH_4^+ . W razie zastąpienia K_2CrO_4 solą sodową wytrącał się osad bezpostaciowy, prawdopodobnie $Cr_2Mn_3O_9$ [1]. Przy stężeniach wyjściowych powyżej 1 M tworzyła się substancja bezpostaciowa, której ilość rosła wraz ze stężeniami roztworów i powyżej wartości 3 M dla Mn^{++} , a 2 M dla CrO_4^{-2} powstawała ona wyłącznie. Orientacyjnie zależność formy osadu od stężenia substratów przedstawiono na ryc. 1.

Wraz ze wzrostem temperatury reagujących roztworów średnica czą-



Ryc. 1. Zależność formy osadu od stężenia substratów; I — pryzmaty i iglaste kryształy lub sferolity soli podwójnej $K_2CrO_4 \cdot MnCrO_4 \cdot 2H_2O$, II — cząstki kuliste, III — cząstki kuliste zdeformowane, IV — osad nie wytrąca się

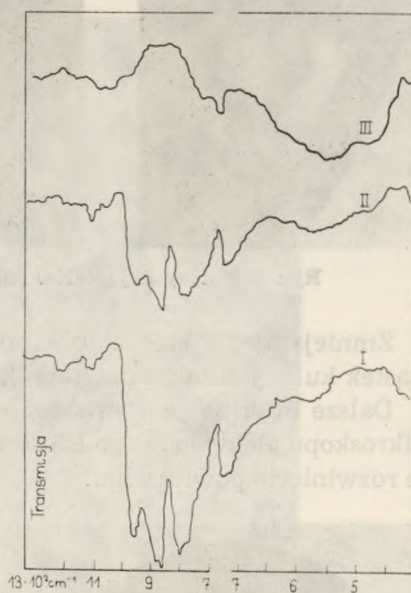
stek kulistych rosła: przy $+1^\circ C$ wynosiła średnio $0,0004$ cm, przy $+20^\circ C$ $0,0006$ cm, zaś przy $+40^\circ C$ $0,0018$ cm. Jest charakterystyczne, że większość kulek posiadała rozmiary wzajemnie bardzo zbliżone. Dalszy wzrost temperatury powodował powstawanie osadu bezpostaciowego, zaś powyżej $80^\circ C$ osad ten był jedynie obserwowaną formą.

Analiza składu osadu o postaci kulistej wykazała, że stosunek molarowy $K : Mn : Cr : H_2O$ wynosi $0,6 : 1 : 1,05 : 0,8$ (K oznaczono metodą fotometrii płomieniowej, Mn — manganometrycznie, Cr — jodometrycznie), co pozostaje w zgodności z wartościami odpowiadającymi podanemu przez Corda, Courtine'a i Ponnetiera [3] wzorowi $KMn_2Cr_2O_{10}H_3$ (czyli zasadowemu chromianowi potasowo-manganowemu). Stwierdzono ponadto, że osad posiada wyraźne własności utleniające i przyjmuje w reakcjach redoks 3 elektrony na każdy atom chromu. Pod działaniem wody kuliste cząstki osadu ulegają stopniowemu rozkładowi, przy czym do roztworu przechodzą jony CrO_4^{-2} , Mn^{++} , K^+ , zaś pozostający osad, jak można sądzić na podstawie analizy ilościowej składu powstającego roztworu, ma wzór $Cr_2Mn_3O_9$. Wyjaśnia to, dlaczego np. Gröger [1], przeprowadzając strącanie w warunkach sugerujących powstawanie $KMn_2Cr_2O_{10}H_3$ [2], po intensywnym przemyciu osadu uzyskiwał skład $Cr_2Mn_3O_9$.

Stosując dyfraktometryczne badania rentgenograficzne na przyrządzie UR S-50 JM ustalono, że kulisty osad zawiera struktury krystaliczne. Ponieważ otrzymane na dyfraktogramie piki nie były rozmyte, można sądzić, że kryształy wchodzące w skład kulek mają rozmiary nie mniejsze niż 10^{-4} cm. Charakter rentgenogramu wskazuje na układ krystalograficzny o niskim stopniu symetrii. Osad ogrzany powyżej $+50^\circ C$ traci powoli strukturę krystaliczną, a po kilkugodzinnym ogrzewaniu w temp. $+100^\circ C$ staje się rentgenograficznie bezpostaciowy, co może być wynikiem reakcji redoks manganu (II) z chromianem lub utraty wody krystalicznej. Jak już wspomniano, zjawisko to kojarzy się z faktem, że osad strącony powyżej $80^\circ C$ jest również bezpostaciowy.

Ogólnie badania rentgenograficzne potwierdziły, iż kuliste cząstki osadu należy traktować jako krystaliczne sferolity (tj. kuliste agregaty polikrystaliczne). Mechanizm wzrostu sferolitów nie jest w pełni wyjaśniony, stwierdzono jednak, że wielką rolę w procesie ich tworzenia odgrywa obecność substancji obcych, zwłaszcza powierzchniowoaktywnych. Powstawanie sferolitów w analizowanym przypadku może wiązać się z faktem, że tworząca się w reakcji substancja bezpostaciowa $\text{Cr}_2\text{Mn}_3\text{O}_9$ posiada silne skłonności do adsorpcji na powierzchniach; stwierdzono na przykład adsorpcyjne zagęszczanie produktów na kroplowej elektrodzie rtęciowej [8] podczas oscylograficznej redukcji układu $\text{Mn}^{++}-\text{CrO}_4^-$.

Spektrofotogramy IR osadów: krystalicznego i bezpostaciowego, zawieszonych w nujolu, wykonane na przyrządzie UR 20, przedstawiono na ryc. 2. Maksima absorpcji osadu krystalicznego są zgodne z wartościami poda-



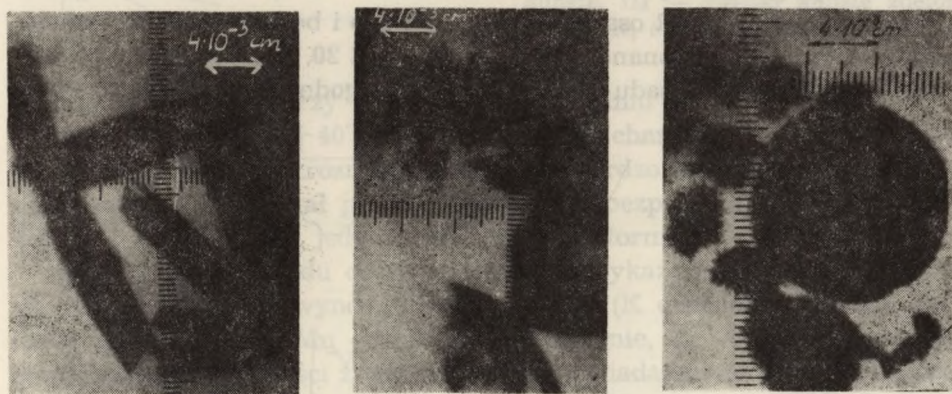
Ryc. 2. Spektrofotogramy; I — krystaliczny osad kulisty, II — osad kulisty po utracie krystaliczności (ogrzewany w 120°C), III — MnO_2

nymi przez Corda [3] dla zasadowego chromianu potasowo-manganowego $\text{KMn}_2\text{Cr}_2\text{O}_{10}\text{H}_3$ ($915, 880, 855, 790 \text{ cm}^{-1}$, odpowiadającymi deformacjom tetraedru CrO_4), a także pasmami 770 i 725 cm^{-1} , charakterystycznymi dla wiązania $\text{Mn}-\text{OH}_2$. W przypadku osadu ogrzewanego do 120°C można wyraźnie zauważyć obniżenie pasm absorpcji CrO_4 oraz powstanie rozmytych pasm w obszarze $450-600 \text{ cm}^{-1}$, charakterystycznych dla MnO_2 .

Podczas ogrzewania do temp. 950°C cząstki osadu tracą kształt kulisty, przechodząc w nieregularne struktury o rozwiniętej powierzchni. Woda wymywa z nich łatwo K_2CrO_4 , natomiast pozostałość (prawdopo-

dobnie mieszanina Cr_2O_3 i Mn_3O_4 okazuje się bardzo odporna na rozpuszczanie i dopiero na gorąco ulega działaniu stężonych kwasów.

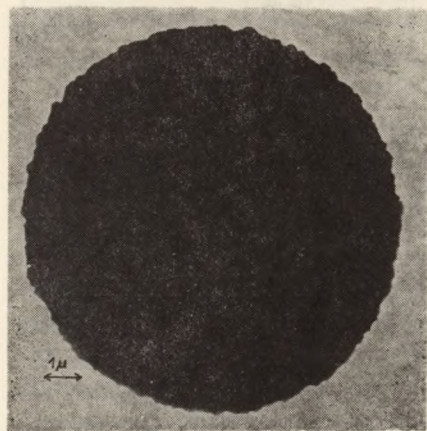
W czasie mikroskopowych obserwacji reakcji strącania stwierdzono w polu widzenia obecność różnych form osadu. Wyrażna była sekwencja kształtu kryształów $\text{K}_2\text{CrO}_4 \cdot \text{MnCrO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ od pojedynczych, poprzez zrosty rozchodzące się z jednego centrum i miotłkowate agregaty promieniście zorientowanych igieł, aż do lekko wystrzępionych sferolitów o wymiarach 10^{-2} cm (ryc. 3). Utwory te, aczkolwiek o rząd większe, kształtem przypominają kulisty osad, stanowiący przedmiot niniejszej publikacji.



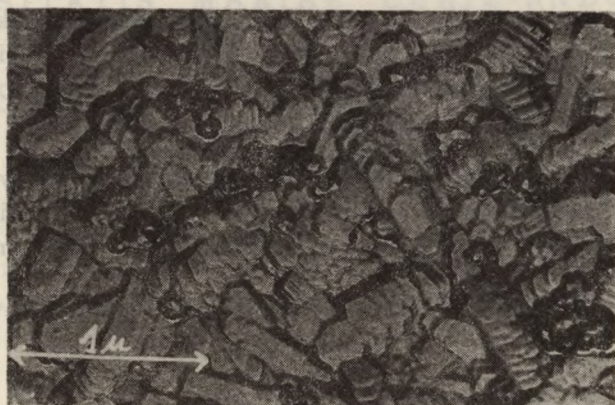
Ryc. 3. Formy kryształów soli podwójnej $\text{K}_2\text{CrO}_4 \cdot \text{MnCrO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Zmniejszając stężenie substratów (ryc. 1 obszar III) otrzymano obok cząstek kulistych także cząstki o kształcie równoległościennym.

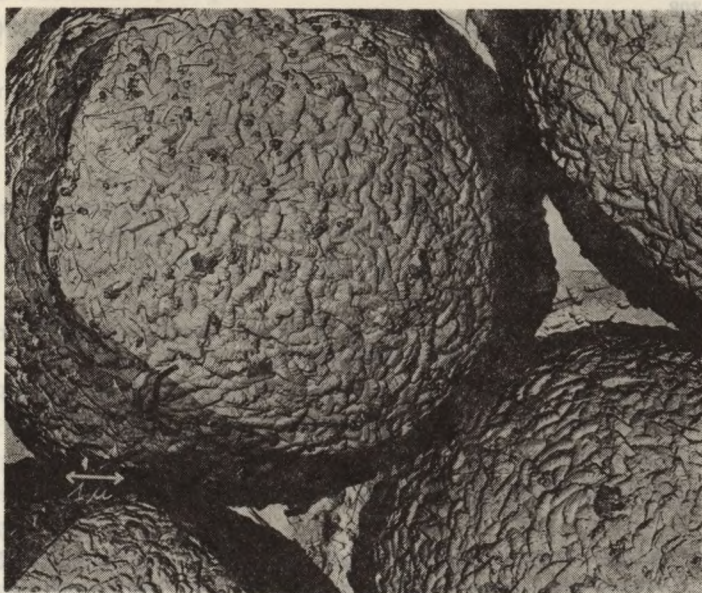
Dalsze informacje o strukturze osadu kulistego uzyskano przy pomocy mikroskopu elektronowego BS-613 (ryc. 4, 5). Zdjęcia osadu ukazują znaczne rozwinięcie powierzchni.



Ryc. 4. Pojedyncza cząstka osadu, pow. ok. $4500\times$



I



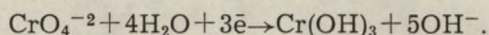
II

Ryc. 5. Obraz powierzchni cząstki osadu uzyskany techniką replik; I — pow. 15 500×, II — pow. ok. 4500×

Regularne cząstki kuliste o średnicy rzędu $2 \cdot 10^{-3}$ cm można otrzymać również przy reakcji K_2CrO_4 i $CoSO_4$ o stężeniach rzędu 0,15 M/l. Innych analogicznych systemów, które dawałyby osady o cząstkach sferycznych, nie znaleziono.

Rozwiązanie specyfiki mechanizmu powstawania regularnych sferolitów w opisanych reakcjach zasługuje na dalsze badania, znamienny jest

jednak fakt, że zarówno Mn^{++} , jak i Co^{++} w środowisku alkalicznym są silnymi reduktorami (utleniają się tlenem powietrza), a z kolei alkalizowanie środowiska zachodzi podczas reakcji:



Wydaje się najbardziej prawdopodobne, że forma sferolityczna tworzy się tutaj przez radialne przerastanie kryształkami soli niewielkich ilości powstającego od centrum zlepku wodorotlenków, a reakcja ma charakter autokatalityczny.

PIŚMIENICTWO

1. Gröger M.: Z. anorg. Chem. **44**, 453 (1905).
2. Mellor: A Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry vol. XI, 308.
3. Cord P. Ph., Courtine P., Ponnetier S.: Bull. Soc. Chim. **3**, 811 (1971).
4. Wunschendorff M., Valier P.: Compt Rend. **197**, 584 (1933).
5. Veil S.: Compt. Rend. **226**, 336 (1948).
6. Cambell I. A.: Spektrochim. Acta **27**, 1333 (1965).
7. Nairain: Indian. Chem. Soc. **44**, 694 (1966).
8. Matysik J.: Rozprawa habilitacyjna. UMCS, Lublin 1972.

РЕЗЮМЕ

Установлено, что осадок со сферическим видом частиц, образующийся в реакции Mn^{+2} с CrO_4^{-2} , имеет состав $AMn_2Cr_2O_{10}H_3$ ($A=K$ или NH_4) и характер кристаллических сферолитов. Даются условия образования и некоторые свойства осадка.

ZUSAMMENFASSUNG

Es wurde festgestellt, dass der in der Reaktion von Mn^{+2} - und CrO_4^{-2} -Ionen entstehende Niederschlag von kugelförmigen Teilchen Zusammensetzung von $AMn_2Cr_2O_{10}H_3$ (wobei $A=K$ oder NH_4) und den Charakter von krystallinen Sphäroliten besitzt. Es wurden die Bildungsbedingungen und Eigenschaften dieses Niederschlages untersucht.