

## Кондуктометрични изследвания върху разредени водни разтвори на манганов дихлорид

Мариана Тавлиева, Веляна Георгиева, Светлана Гениева

*Conductometric Study of Dilute Aqueous Solutions of Manganese Dichloride: Conductometric study was performed of a series of dilute aqueous solutions of  $MnCl_2$  with concentrations up to 0,1 g-equiv/dm<sup>3</sup> in the temperature interval 5–45°C. Empirical equations were derived describing the dependence of specific and equivalent conductivities of  $MnCl_2$  on the temperature and concentration. It was established that  $MnCl_2$  in aqueous solutions exhibit itself as a strong electrolyte. Applying the mathematical apparatus valid for strong electrolytes, it was found the values of the limiting equivalent conductance of  $Mn^{2+}$  ion in the studied temperature range.*

**Key words:** Electrical Conductivity, Manganese Dichloride, Temperature and Concentration Dependences, Limiting Equivalent Conductance.

### ВЪВЕДЕНИЕ

Най-важните параметри, характеризиращи даден разтвор на електролит, са неговата специфична и еквивалентна електропроводност, както и еквивалентната електропроводност на йоните му при безкрайно разреждане. Въз основа на тези параметри могат да се намерят стойностите на други величини, характеризиращи разтвора, да се съди за структурата на разтвора или да се използват при оптимизация на електрохимичните и електролизните процеси, т.е. те имат не само теоретично, но и приложно значение. Изучавайки зависимостта на специфичната електропроводност на даден електролит от температурата и концентрацията, може да бъде изведено емпирично уравнение, описващо тази зависимост. То дава възможност да се определи аналитичната концентрация на разтвор на този електролит, ако се измери неговата специфична електропроводност при дадена температура. Извеждайки явния вид на уравнението, даващо температурната зависимост на еквивалентната електропроводност при безкрайно разреждане  $\Lambda^0$  на даден йон, могат да бъдат изчислени непрекъснат ред от стойности в изследвания температурен интервал, необходими за практиката. В литературата има таблични данни за  $\Lambda^0$  на  $Mn^{2+}$  йони при няколко температури [2,7], както и уравнение за изчисляване на тези стойности, но температурният интервал, за който то е валидно, не е посочен [7].

Целта на настоящата работа е да се определят коефициентите в уравненията, описващи температурната и концентрационната зависимост на специфичната и еквивалентната електропроводност на  $MnCl_2$  във водни разтвори и да се установят стойностите на еквивалентната електропроводност при безкрайно разреждане на  $Mn^{2+}$  йони в широк температурен интервал.

### ЕКСПЕРИМЕНТАЛНА ЧАСТ

Изходният разтвор на мангановия дихлорид е приготвен чрез разтваряне на 9,8955 g  $MnCl_2 \cdot 4H_2O$  с квалификация puriss. на фирмата Fluka в бидестилирана дейонизирана вода (със специфична електропроводност  $\kappa = 9,2 \cdot 10^{-7}$  S/cm при 25°C) в мерителна колба от 1 dm<sup>3</sup> при 20°C и е стандартизиран чрез спектометрично определяне на  $Mn^{2+}$  с формалдоксим [5] и чрез титруване по Морovia метод за  $Cl^-$  [6], съответно. За кондуктометричните измервания е приготвена серия от седем разтвора на  $MnCl_2$  чрез разреждане на аликвотни части от изходния разтвор с бидестилирана дейонизирана вода. За всеки един разтвор от серията са измерени стойностите на специфичната електропроводност в температурния интервал 5–45°C през 1°C. Експериментите са проведени в термостатирано стъкло съдче с обем 70 cm<sup>3</sup>, в което са поставени по 50 cm<sup>3</sup> от изследваните разтвори. Съдчето е запушено с гумена тапа, през която е прокаран електрода на кондуктометъра, с цел да се

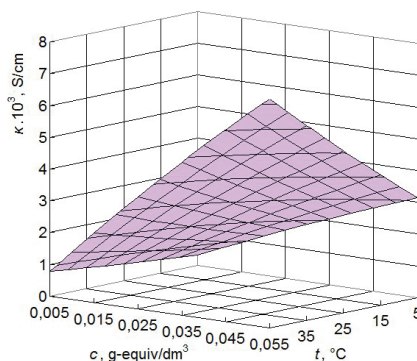
избегне разтварянето на  $\text{CO}_2$  от въздуха, увеличаващ стойността на измерената електропроводност. Температурата е поддържана с точност  $\pm 0,05^\circ\text{C}$  с воден термостат Ultrathermostat U-1 (Германия), а разбъркването (600 r/min) е осъществено с електромагнитна бъркалка WLW (Германия). Специфичната електропроводност на водните разтвори на  $\text{MnCl}_2$  е измерена с помощта на дигитален кондуктометър Inolab Level-1 WTW (Германия) с константа на кондуктометричната клетка 0,4752 1/cm. Относителната грешка на измерванията (температура, концентрация и специфична електропроводност) по време на експериментите е  $< 0,1\%$ .

### РЕЗУЛТАТИ И ОБСЪЖДАНЕ

Получените експериментални данни се обработват по метода на най-малките квадрати с помощта на програмния продукт Microsoft Excel 2007. Обработването на данните е направено по начин, който е подробно описан в литературата [8]. Установено е, че специфичната електропроводност  $\kappa$  на водните разтвори на  $\text{MnCl}_2$  нараства и с повишаване на температурата при дадена концентрация, и с повишаване на концентрацията при дадена температура. Намерена е зависимостта  $\kappa = f(c)$  в явен вид за серията от разтвори на  $\text{MnCl}_2$  за всяка една температура. Установено е, че тези зависимости се описват с полиноми от втора степен. Изведени са зависимостите на трите коефициента на така получените полиноми от температурата, които също са полиноми от втора степен. Така са получени коефициентите на емпиричното уравнение, описващо зависимостта на специфичната електропроводност на разредени водни разтвори на  $\text{MnCl}_2$  от температурата и концентрацията  $\kappa = f(t, c)$  в явен вид, както следва:

$$\begin{aligned} \kappa = & 1,9771 \cdot 10^{-5} + 2,0354 \cdot 10^{-7} t + 9,2591 \cdot 10^{-9} t^2 \\ & + (5,2457 \cdot 10^{-2} + 1,9528 \cdot 10^{-3} t + 3,1412 \cdot 10^{-6} t^2) c \\ & - (7,6636 \cdot 10^{-2} + 5,1567 \cdot 10^{-3} t - 4,5770 \cdot 10^{-6} t^2) c^2 \end{aligned} \quad (1)$$

По изведеното уравнение (1) може да се изчисли концентрацията на водни разтвори на  $\text{MnCl}_2$  с относителна грешка  $\leq 2,65\%$ , измервайки специфичната им електропроводност при дадена температура в температурния интервал  $5\text{--}45^\circ\text{C}$ . Графично уравнение (1) е представено на фиг. 1.



Фиг. 1. Зависимост на специфичната електропроводност на разтвори на  $\text{MnCl}_2$  в  $\text{H}_2\text{O}$  от температурата и концентрацията

Разделяйки стойностите на експериментално определената специфична електропроводност на концентрацията на  $MnCl_2$ , при която е била измерена тя ( $\kappa$ ), е определена съответната стойност на еквивалентната електропроводност  $\Lambda$ . Изчисленията са направени за всяка една от изследваните концентрации при всяка една от температурите в интервала 5–45°C. Така е получен набор от данни за еквивалентната електропроводност  $\Lambda$  на  $MnCl_2$  в  $H_2O$ , някои от които са представени в таблица 1.

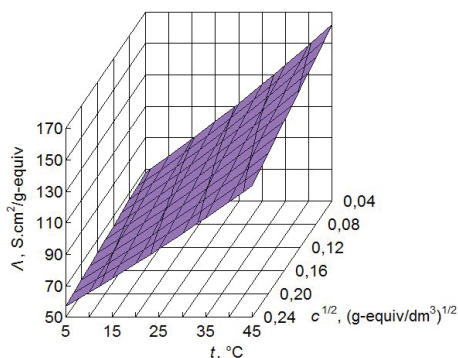
Таблица 1. Стойности на еквивалентната електропроводност  $\Lambda$ ,  $S \cdot cm^2/g\text{-equiv}$ , на  $MnCl_2$  в  $H_2O$  при различни температури и концентрации

Концентрация, $g\text{-equiv}/dm^3$	Температура, °C								
	5	10	15	20	25	30	35	40	45
0,0530	57,36	65,85	74,72	83,96	93,40	103,02	113,21	123,40	133,58
0,0265	60,68	69,81	79,25	89,43	99,25	109,81	120,75	131,70	142,64
0,0212	60,94	70,28	80,00	89,95	100,47	110,85	121,70	133,02	143,87
0,0159	62,14	71,38	81,26	91,70	102,26	113,27	124,53	135,85	147,80
0,0106	63,68	73,21	83,21	93,87	104,53	115,66	127,36	139,15	151,13
0,0053	66,60	76,42	86,98	97,92	109,06	120,57	132,64	144,91	157,17
0,0021	70,33	81,04	92,22	103,77	116,04	128,30	140,57	153,30	166,51

Приложен е законът за квадратния корен на Колрауш [9], изразяващ линейната зависимост на еквивалентната електропроводност от квадратния корен на концентрацията, тъй като  $MnCl_2$  се отнася като силен електролит:

$$\Lambda = \Lambda^{\circ} - A\sqrt{c} \quad (2)$$

За всяка една от температурите в изследвания температурен интервал са намерени стойностите на коефициентите в уравнение (2). Свободният член на получените уравнения дава стойността на т.нар. еквивалентната електропроводност при безкрайно разреждане  $\Lambda^{\circ}$  за дадената температура. На фиг. 2 е представена графично зависимостта  $\Lambda = f(t, c^{1/2})$ .



Фиг. 2. Зависимост на еквивалентната електропроводност на разтвори на  $MnCl_2$  в  $H_2O$  от температурата и квадратния корен от концентрацията

С цел получаване на по-точни стойности на  $\Lambda^{\circ}$  е използвано полуемпиричното уравнение на Фуос – Онзагер [1]:

$$\Lambda = \Lambda^{\circ} - S\sqrt{c} + E\text{clnc} + J_1c + J_2c^{3/2}, \quad (3)$$

като за симетрични 2-1 електролити е получена неговата разгъната форма, както следва:

$$\begin{aligned} \Lambda = \Lambda^{\circ} & - \left\{ \frac{6,4688 \cdot 10^6 \Lambda^{\circ}}{(\varepsilon T)^{3/2} \left[ 1 + \lambda_{-}^{\circ} / \Lambda^{\circ} + 0,8165 (1 + \lambda_{-}^{\circ} / \Lambda^{\circ})^{1/2} \right]} + \frac{214,2993}{\eta(\varepsilon T)^{1/2}} \right\} c^{1/2} \\ & + \left[ \frac{3,5307 \cdot 10^{13} \Lambda^{\circ}}{(\varepsilon T)^3} - \frac{7,7977 \cdot 10^8}{\eta(\varepsilon T)^2} \right] \text{clnc} + \left\{ \left\{ \frac{7,0614 \cdot 10^{13}}{(\varepsilon T)^3} \left[ -2,68 \cdot 10^7 (\dot{a}\varepsilon T)^3 \right. \right. \right. \\ & \left. \left. \left. + 1,7911 \cdot 10^5 (\dot{a}\varepsilon T)^2 + 5,9851 \cdot 10^2 \dot{a}\varepsilon T + 0,9074 + \ln \frac{8,7112 \cdot 10^9 \dot{a}}{(\varepsilon T)^{1/2}} \right] \right\} \Lambda^{\circ} \right. \\ & \left. + \frac{214,2993}{\eta(\varepsilon T)^{1/2}} \left[ \frac{6,4688 \cdot 10^6 \Lambda^{\circ}}{(\varepsilon T)^{3/2} \left[ 1 + \lambda_{-}^{\circ} / \Lambda^{\circ} + 0,8165 (1 + \lambda_{-}^{\circ} / \Lambda^{\circ})^{1/2} \right]} + \frac{7,9853 \cdot 10^9 \dot{a}}{(\varepsilon T)^{1/2}} \right. \right. \\ & \left. \left. - \frac{3,6387 \cdot 10^6}{(\varepsilon T)^{3/2}} \left( 1,017 + \ln \frac{8,7112 \cdot 10^9 \dot{a}}{(\varepsilon T)^{1/2}} \right) \right] \right\} c + \left\{ \left\{ \frac{1,4535 \cdot 10^{21}}{(\varepsilon T)^{9/2}} \left[ 2,68 \cdot 10^7 (\dot{a}\varepsilon T)^3 \right. \right. \right. \\ & \left. \left. \left. + 1,7911 \cdot 10^5 (\dot{a}\varepsilon T)^2 - 3,2248 \cdot 10^2 \dot{a}\varepsilon T \right] \right\} \Lambda^{\circ} + \frac{1,6258 \cdot 10^{22} \dot{a}^2}{\eta(\varepsilon T)^{3/2}} \right\} c^{3/2} \end{aligned} \quad (4)$$

Уравнение (4) отчита влиянието на еквивалентната електропроводност при безкрайно разреждане  $\Lambda^{\circ}$ , температурата  $T$ , вискозитета  $\eta$  и диелектричната проникваемост  $\varepsilon$  на разтворителя  $\text{H}_2\text{O}$ , както и разстоянието на максимално сближаване на йоните  $\dot{a}$ . Тъй като вискозитета  $\eta$  и диелектричната проникваемост  $\varepsilon$  зависят от температурата, стойностите им са изчислени по уравнения, използвани в литературата [4].

Параметрите  $S$ ,  $E$ ,  $J_1$  и  $J_2$  в уравнение (3), параметъра  $\dot{a}$  и получените стойности за еквивалентната електропроводност при безкрайно разреждане  $\Lambda^{\circ}$  за някои температури са представени в таблица 2.

Таблица 2. Стойности на еквивалентната електропроводност при безкрайно разреждане  $\Lambda^{\circ}$ ,  $\text{S}\cdot\text{cm}^2/\text{g}\cdot\text{equiv}$ , на параметрите  $S$ ,  $E$ ,  $J_1$ ,  $J_2$  и  $\dot{a}$  в полуемпиричното уравнение на Фуос – Онзагер за разтвори на  $\text{MnCl}_2$  в  $\text{H}_2\text{O}$  при различни температури

$t$ , °C	Параметър					
	$\Lambda^{\circ}$	$S$	$E$	$J_1$	$J_2$	$\dot{a}$ , Å
5	77,80	143,03	111,31	607,70	-129,83	2,032
10	89,65	166,53	129,89	710,22	-153,30	2,030
15	102,22	191,70	150,34	819,22	-180,12	2,021
20	115,40	218,44	172,59	938,91	-209,57	2,018
25	129,00	246,60	196,32	1062,06	-242,37	2,006
30	143,01	276,19	221,64	1196,16	-277,67	2,001
35	157,43	307,25	248,78	1345,06	-315,48	2,006
40	172,28	339,81	277,95	1500,51	-357,51	2,005
45	187,51	373,88	309,20	1660,05	-404,30	1,996

От получените стойности на  $\lambda^{\circ}$  на  $\text{MnCl}_2$ , прилагайки уравнението на Колпрауш за независимото движение на йоните [9] и литературни данни за зависимостта на еквивалентната електропроводност при безкрайно разреждане  $\lambda^{\circ}$  на  $\text{Cl}^{-}$  йони в  $\text{H}_2\text{O}$  от абсолютната температура  $T$ , К [3]:

$$\lambda_{\text{Cl}^{-}}^{\circ} = \exp\left(-7,33 + 3,31 \cdot 10^3 / T - 7,69 \cdot 10^5 \times 10^{-3} / T^2\right), \quad (5)$$

са изчислени стойностите на еквивалентната електропроводност при безкрайно разреждане  $\lambda_{\text{Mn}^{2+}}^{\circ}$  на  $\text{Mn}^{2+}$  йони. Изведено е емпирично уравнение на температурната зависимост на  $\lambda_{\text{Mn}^{2+}}^{\circ}$  на  $\text{Mn}^{2+}$  йони, както следва:

$$\lambda_{\text{Mn}^{2+}}^{\circ} = 26,5056 + 0,9200 t + 5,4394 \cdot 10^{-3} t^2 \quad (6)$$

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведените кондуктометрични изследвания върху разреждени водни разтвори на манганов дихлорид показват, че той има отнасяния на силен електролит. Изведеното уравнение, даващо зависимостта на специфичната електропроводност от температурата и концентрацията, може да се използва в аналитичната практика за определяне концентрация на разреждени водни разтвори на  $\text{MnCl}_2$ . По намереното уравнение, даващо зависимостта на еквивалентната електропроводност при безкрайно разреждане на  $\text{Mn}^{2+}$  йони от температурата, могат да бъдат изчислени стойностите на  $\lambda_{\text{Mn}^{2+}}^{\circ}$  на  $\text{Mn}^{2+}$  йони в изследвания температурен интервал. Получените резултати могат да бъдат използвани при изучаване солватацията на йоните, кинетиката на йонните реакции и биохимичните процеси, за определяне разтворимостта и произведението на разтворимост на малко разтворими  $\text{Mn(II)}$  соли и при разработването на нови източници на енергия.

### ЛИТЕРАТУРА

- [1] Chiu, Y.-C., R.M.Fuoss, Conductance of the alkali halides. XII Sodium and potassium chlorides in water at 25°. J. Phys. Chem., 1968, 72, 4123–4129.
- [2] Kubota, E., S.Takizawa, W.Kashiwagi, M.Yokoi. Conductivity of manganese(II) sulfate in aqueous solution at various temperatures. Bull. Chem. Soc. Jpn., 1991, 64, 2544-2546.
- [3] Smirnov, T.L., N.N.Kochurova. A study of kinetic characteristics of dodecylpyridinium cation in aqueous solutions of its chloride, Colloid J., 2001, 63, 116-118.
- [4] Tavlieva, M.P., L.T.Vlaev. Temperature and concentration dependencies of the electrical conductance of potassium tellurite solutions in ordinary and heavy water. J. Chem. Eng. Data, 2007, 52, 476-480.
- [5] БДС. Качество на водата. Определяне съдържанието на манган. Спектрометричен метод с формалдоксим БДС ISO 6333. София, 2002.
- [6] БДС. Опазване на природата. Хидросфера. Показатели за качество на водите. Определяне съдържанието на хлориди. БДС 17.1.4.24. София, 1980.
- [7] Мищенко, К.П., А.А.Равделя. Краткий справочник физико-химических величин, Ленинград.: Химия, 1974.
- [8] Тавлиева, М.П. Дисертация. Бургас: Университет "Проф. д-р Асен Златаров", 2007.
- [9] Эрдей-Груз, Т. Явления переноса в водных растворах. Москва: Мир, 1976.

**За контакти:**

Гл. ас. д-р Мариана Петкова Тавлиева, Катедра "Физикохимия", Университет "Проф. д-р Асен Златаров", тел.: 056-714 404, e-mail: mariana\_tavlieva@btu.bg

Доц. д-р Веляна Георгиева Топалска, Катедра "Физикохимия", Университет "Проф. д-р Асен Златаров", тел.: 056-714 404, e-mail: velyana\_topalska@btu.bg

Доц. д-р Светлана Димитрова Желева, Катедра "Неорганична и аналитична химия", Университет "Проф. д-р Асен Златаров", тел.: 056-716 649, e-mail: sgenieva@btu.bg

**Докладът е рецензиран**