

UNIVERZITA PARDUBICE
FAKULTA CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ
KATEDRA ANORGANICKÉ TECHNOLOGIE

**Mezioperační analytická kontrola při výrobě
manganistanu draselného**

DIPLOMOVÁ PRÁCE

Autor práce: Josef Tupec
Vedoucí práce: Doc. Ing. Ladislav Svoboda, CSc.

2001

UNIVERSITY OF PARDUBICE
FACULTY OF CHEMICAL TECHNOLOGY
DEPARTMENT OF INORGANIC TECHNOLOGY

**Analytical interoperable control at production of
potassium permanganate**

THESIS

Author: Josef Tupec
Supervisor: Doc. Ing. Ladislav Svoboda, CSc.

2001

Prohlašuji:

Tuto práci jsem vypracoval samostatně. Veškeré literární prameny a informace, které jsem v práci použil, jsou uvedeny v seznamu literatury.

Byl jsem seznámen s tím, že se na moji práci vztahují práva a povinnosti vyplývající ze zákona č.121/2000 Sb., autorský zákon, zejména se skutečností, že Univerzita Pardubice má právo na uzavření licenční smlouvy o užití této práce jako školního díla podle § 60 odst. 1 autorského zákona, a s tím, že pokud dojde k užití této práce mnou nebo bude poskytnuta licence o užití jinému subjektu, je Univerzita Pardubice oprávněna ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které na vytvoření díla vynaložila, a to podle okolností až do jejich skutečné výše.

Souhlasím s prezenčním zpřístupněním své práce v Univerzitní knihovně Univerzity Pardubice.

V Pardubicích dne 11.5.2001

Josef Tupec

Děkuji vedoucímu diplomové práce Doc. Ing. Ladislavu Svobodovi, CSc. za cenné rady, připomínky a všestrannou pomoc při zpracování diplomové práce.

Také bych rád poděkoval rodičům za umožnění studia a podporu během něj.

OBSAH

Seznam symbolů

9

	Souhrn	11
	Summary	12
1.	ÚVOD	13
2.	TEORETICKÁ ČÁST	15
2.1	Fyzikální a chemické vlastnosti sloučenin manganu	15
2.1.1	Mangan v oxidačním stavu V	15
2.1.2	Mangan v oxidačním stavu VI	19
2.1.3	Mangan v oxidačním stavu VII	25
2.2	Technologie výroby manganistanu draselného	29
2.2.1	Principy výrob KMnO_4	29
2.2.2	Technologie výroby KMnO_4 ve Spolku pro chemickou a hutní výrobu	30
2.3	Analytická chemie sloučenin manganu	34
2.3.1	Odměrná analýza	34
2.3.1.1	Jodometrie	34
2.3.1.2	Komplexometrie	35
2.3.1.3	Vážková analýza	36
2.3.2	Kolorimetrické metody	36
2.3.3	Atomová spektrometrie	37
2.3.3.1	Ostatní metody	38
2.4	Důkaz a stanovení manganu v různých oxidačních stavech	41
2.4.1	Stanovení jodového čísla	41
2.4.2	Stanovení středního oxidačního čísla	42
2.4.3	Stanovení Mn^{IV} , Mn^{V} , Mn^{VI} v manganové tavenině	42
2.5	Potenciometrické metody v analytice manganu	43
2.5.1	Hodnoty redox potenciálů různých systémů manganu	43
2.5.2	Druhy elektrod	44
2.5.2.1	Referentní elektrody	44
2.5.2.2	Indikační elektrody	45
2.5.2.3	Oxidačně redukční elektrody	45
2.5.3	Nernstova - Petersova rovnice	46
2.5.4	Potenciometrická titrace	47
2.5.5	Přímá potenciometrie	47
2.5.6	Potenciometrická stanovení manganu	48

3.	EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	49
3.1	Přístroje a zařízení	49
3.2	Použité chemikálie, činidla a roztoky	50
3.3	Pracovní postupy	51
3.3.1	Příprava roztoků	51
3.3.2	Příprava a analýza taveniny K_3MnO_4	54
3.3.3	Příprava standardu K_2MnO_4 a jeho analýza	57
3.3.4	Potenciometrická měření roztoků $KMnO_4$ a K_2MnO_4	59
3.3.4.1	Přímá potenciometrie	59
3.3.4.2	Analýza roztoků K_2MnO_4 a $KMnO_4$	59
4.	DISKUSE	60
4.1	Příprava manganičnanu draselného	60
4.1.1	Vliv způsobu chlazení na výtěžek K_3MnO_4	61
4.1.2	Závislost výtěžnosti K_3MnO_4 na reakční době	65
4.2	Analýza taveniny ze Spolku pro chemickou a hutní výrobu a.s	75
4.3	Příprava mangananu draselného	77
4.4	Zhodnocení reprodukovatelnosti výsledků analýz	80
4.5	Potenciometrické stanovení poměru koncentrací $KMnO_4$ a K_2MnO_4 v alkalických vlouzích	80
4.5.1	Závislost napětí článku na koncentracích $KMnO_4$ a K_2MnO_4	81
4.5.2	Závislost napětí článku na koncentracích $KMnO_4$ a K_2MnO_4 při zvýšené teplotě	85
4.5.3	Časová závislost napětí článku v roztocích $KMnO_4$ a K_2MnO_4	87
4.5.3.1	Měření při laboratorní teplotě	87
4.5.3.2	Měření při zvýšené teplotě	96
5.	ZÁVĚR	99
6.	POUŽITÁ LITERATURA	101

SEZNAM SYMBOLŮ

a, V	objem titračního činidla	[ml]
a_{ox}	aktivita oxidované formy	[mol.l ⁻¹]
a_{red}	aktivita redukované formy	[mol.l ⁻¹]
c	molární koncentrace	[mol/l]
C_i, Θ	parametry Curie-Weissova zákona	[K]
E	napětí článku	[V]
E^0	standardní redox potenciál	[V]
$f_{zř}$	zředovací faktor, představující podíl celkového objemu výluhu a objemu odměřeného k titraci	
F	Faradayova konstanta	[C]
M_r	relativní molekulová hmotnost sloučenin	[g/mol]
$M_r(\text{Mn})$	54,94	$M_r(\text{K}_2\text{MnO}_4)$ 197,14
$M_r(\text{MnO}_2)$	86,84	$M_r(\text{KMnO}_4)$ 158,04
m	hmotnost (navážka) taveniny	[g]
n	počet vyměněných elektronů	
$n(\text{I}_2)$	počet molů jodu uvolněného sloučeninami manganu přítomnými v jednotkovém množství	[mol]
$n(\text{Mn})$	počet molů manganu přítomných v jednotkovém množství	[mol]
$o.č.$	oxidační číslo manganu ve sloučenině či v tavenině	
O_s	střední oxidační číslo	
O_a	jodové číslo	
R	plynová konstanta	[J.K ⁻¹ .mol ⁻¹]
Roztok A	modelový roztok	
s, d	orbitalové hladiny	
s_r	relativní směrodatná odchylka	[%]
T	termodynamická teplota	[K]
$w(\text{MnO}_2)$	hmotnostní zlomek burelu	[% hmotnostní]
$w(\text{K}_2\text{MnO}_4)$	hmotnostní zlomek mangananu	[% hmotnostní]
$w_1(\text{MnO}_2)$	hmotnostní zlomek nezreagovaného burelu	[% hmotnostní]
$w_2(\text{K}_3\text{MnO}_4)$	hmotnostní zlomek manganičnanu vzniklý oxidací MnCO_3	[% hmotnostní]
$w_2(\text{K}_2\text{MnO}_4)$	hmotnostní zlomek mangananu vzniklý	

	oxidací MnCO_3	[% hmotnostní]
$w_3(\text{MnO}_2)$	hmotnostní zlomek burelu vzniklý rozkladem K_2MnO_4	[% hmotnostní]
$w_3(\text{K}_2\text{MnO}_4)$	hmotnostní zlomek mangananu vzniklý rozkladem manganičnanu	[% hmotnostní]
x_i	molární zlomek	
\bar{x}	aritmetický průměr	
ρ	hmotnostní koncentrace	[mg/l]
$\Delta\varphi$	rovnovážný vnitřní potenciál elektrody	[V]
$\Delta\varphi^0$	standardní vnitřní potenciál	[V]
χ_M	molární magnetická susceptibilita	[$\text{kg}^{-1} \cdot \text{m}^3$]

Souhrn

Předmětem diplomové práce byla příprava mangananu a manganičnanu draselného a ověření analytických postupů navržených v diplomové práci Ž. Mesíkové (1999) pro analýzu tzv. manganové taveniny vyráběné ve Spolku pro chemickou a hutní výrobu v Ústí nad Labem jako meziproduktu při výrobě manganistanu draselného. Manganičnan draselný byl připraven kalcinací směsi uhličitanu manganatého a draselného při teplotě 800°C, manganan draselný rozkladem manganistanu draselného v koncentrovaném roztoku hydroxidu draselného. Ověřované metody lze použít ke stanovení všech složek tzv. manganové taveniny a ke zjištění středního oxidačního čísla manganu v různých vzorcích z výroby manganistanu draselného.

Jako metoda vhodná pro sledování stupně oxidace mangananu na manganistan v elektrolyzovaných loužích byla navržena a ověřena přímá potenciometrie těchto roztoků.

SUMMARY

The aim of the diploma thesis was the preparation of potassium manganate and potassium hypomanganate. A part of the work was the verification of analytical methods suggested in diploma thesis of Mesíková (1999) for analysis of manganese molten mass made in “Spolek pro chemickou a hutní výrobu Ústí nad Labem” as intermediate product of the production of potassium permanganate.

Potassium hypomanganate was prepared by calcination of manganese carbonate and potassium carbonate at the temperature 800°C, potassium manganate was prepared by dissociation of potassium permanganate in concentrated solution of potassium hydroxide. Verified methods can be used for determination of all components of the manganese molten mass and for determination of average oxidation number of manganese in different samples from the production of potassium permanganate.

Direct potentiometry of manganate – permanganate solutions was proposed and proved as the suitable method for monitoring of oxidation level of manganese to permanganate in electrolysed solutions.

1. ÚVOD

Základními kritérii pro volbu technologie výroby jednotlivých chemických látek jsou ekologické a ekonomické aspekty. Za předpokladu existence poptávky po daném produktu a konkurenčního tržního prostředí jsou z ekonomického hlediska důležité materiálové náklady a zejména efektivnost jejich využití, charakterizována v chemické praxi zejména výtěžností technologického postupu je silně závislá na všech odchylkách vybočujících ze standardního průběhu výrobního procesu. V zájmu vysoké produktivity je nutná kontrola kvality všech dílčích dějů a meziproductů při výrobě, kterou z pravidla zajišťují provozní laboratoře. Jejich vybavení je přiměřené konkrétním potřebám, přičemž analytické metody použité při kontrole kvality meziproductů a finálních výrobků musí splňovat především požadavky na vhodnost postupu, reprodukovatelnost a správnost výsledků.

Výše jmenované důvody vedly společnost Spolek pro chemickou a hutní výrobu, a.s. Ústí nad Labem k hledání rezerv v realizaci technologie výroby manganistanu draselného, neboť o tuto komoditu je na tuzemském, ale především světovém trhu zájem převyšující výrobní možnosti firmy. Byly vytypovány některé výrobní uzly, u nichž lze předpokládat, že jejich výtěžnost může být vhodnou úpravou technologie zvýšena, což by se promítlo do zefektivnění celé výroby. Jedním z nich je příprava tzv. manganové taveniny, t.j. surového manganu draselného, jehož roztok je následně podroben elektrolytické oxidaci na manganistan, dalším pak vlastní elektrolyza. V prvním případě existuje podezření, že při výrobě manganu může docházet k neúplné oxidaci burelu za vzniku manganičnanu, který se následným vyluhováním roztokem KOH disproportionuje na oxid manganičitý a mangan, což ve svém důsledku snižuje celkovou výtěžnost výroby manganistanu. V druhém případě se hledají možnosti zvýšení proudového výtěžku vlastní elektrolyzy. Pro tyto účely však nejsou k dispozici vhodné provozní metody umožňující operativní sledování kvality jak manganové taveniny, zejména obsahu manganičnanu, tak elektrolyzovaných manganových louhů.

Cílem diplomové práce bylo připravit standardy manganu a manganičnanu draselného, s jehož pomocí by byla ověřena vhodnost metody pro analýzu manganové taveniny navržené v diplomové práci Ž. Mesíkové. Druhým cílem bylo navrhnout jednoduchou metodu pro sledování stupně přeměny manganu na manganistan v průběhu elektrolytické oxidace manganového louhu. Pozornost byla věnována též přípravě dvou čistých standardních látek. Byly to mangan a manganičnan draselný. Posledním úkolem bylo ověření možnosti sledování elektrolytické přeměny manganu na manganistan pomocí metody, která nevyžaduje složité a drahé přístrojové vybavení.

2. TEORETICKÁ ČÁST

2.1 Fyzikální a chemické vlastnosti sloučenin manganu

Mangan je prvek, který se nachází v VII.A podskupině periodické soustavy. Nejvyšší oxidační stupeň odpovídá celkovému počtu 3d- a 4s- elektronů. Tento oxidační stupeň VII se vyskytuje pouze v kyslíkatých sloučeninách, a tyto se do jisté míry podobají odpovídajícím sloučeninám halogenů, např. nestálostí oxidů. Jsou však známy i jiné oxidační stupně, z nichž nejstálejším je Mn^{II} .

Oxidačně-redukční vlastnosti manganu a jeho sloučenin ve vodném roztoku v nepřítomnosti ligandů, které by se s atomem manganu vázaly pevněji než molekula vody nebo hydroxidový anion, vyjadřují oxidačně-redukční diagramy, znázorněné na obr. 1.

Obrázek 1

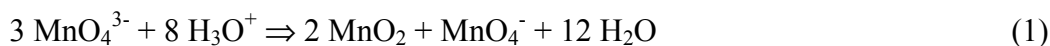
Oxidačně-redukční diagramy manganu a jeho sloučenin

S ohledem na zadání práce bude v následujícím textu věnována pozornost sloučeninám manganu v oxidačních stupních V až VII.

2.1.1 Mangan v oxidačním stavu V

Ačkoliv existence pětimocného manganu není příliš častá a v literatuře se příliš neobjevuje, byl poprvé izolován již v roce 1946⁵. Tato sloučenina byla zpočátku formulována jako $\text{Na}_3\text{MnO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, ale pozdější práce prokázaly, že sloučenině náleží $\text{MnO}_4^- \rightarrow \text{MnO}_4^{2-} \xrightarrow{+1,5\text{V}} \text{MnO}_2 \xrightarrow{+0,564\text{V}} \text{Mn}^{3+}(\text{aq}) \xrightarrow{+0,60\text{V}} [\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} \xrightarrow{+0,1\text{V}} \text{Mn}$ stechiometrický vzorec ve tvaru $\text{Na}_3\text{MnO}_4 \cdot 0,25\text{NaOH} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (s $+1,51\text{V}$). Vchozími surovinami pro přípravu této sloučeniny jsou manganistan draselný KMnO_4 a siřičitan sodný Na_2SO_3 .

b) Zásadité prostředí
Nejčastěji se nachází v literatuře zmínky obecně o MnO_4^{3-} a jeho solích^{2,7}, existenci kyseliny manganické nebylo prokázáno. Soli tmavě modrého zbarvení jsou poměrně nestálé, kyslíkem se lehko oxidují a v kyselém vodném roztoku podléhají disproportionaci podle rovnice:

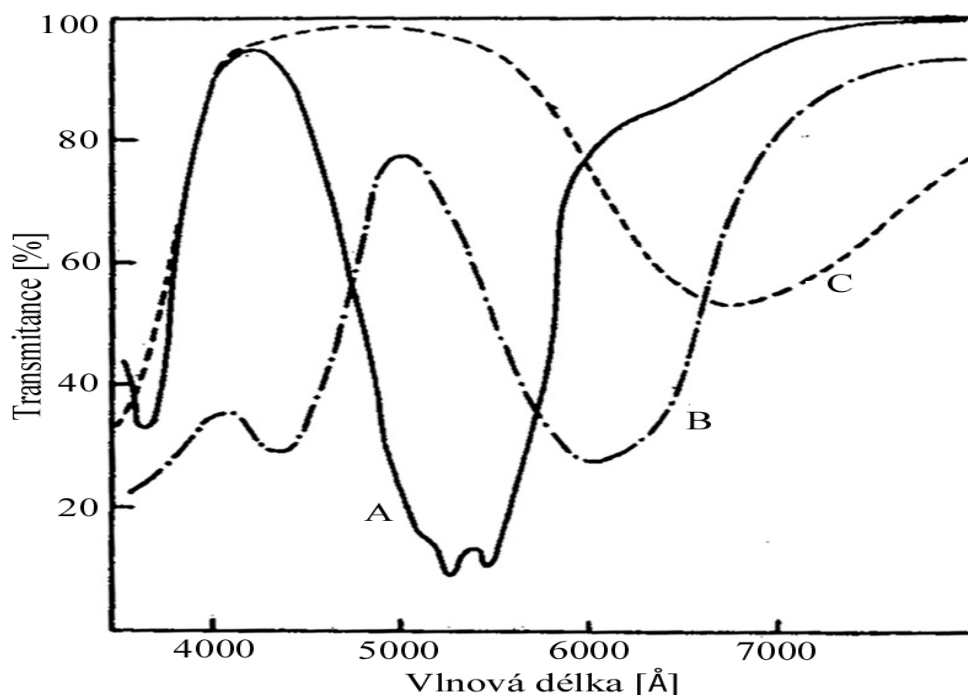


Stabilní jsou až ve velmi zásaditém prostředí, nejméně 8 mol/l roztoku OH^- . Absorpční spektrum je uvedeno na obr. 2 a odpovídá obsahu Mn 0,024 mg/l (změřeno v cele 1 cm). Manganičitan je v silně alkalickém prostředí mírným oxidačním činidlem, jak ukazuje tab. I. Má velmi specifický vliv při oxidaci primárních a sekundárních alkoholů a ketonů⁸. Jeho oxidačním vlivům odolávají olefiny. Oxidační síla pěti-, šesti- a sedmi valenčního manganu se zmenšuje v řadě $\text{MnO}_4^- > \text{MnO}_4^{2-} > \text{MnO}_4^{3-}$. Téměř okamžitou reakcí je přeměna manganičitanu na manganan působením manganistanu.



Obrázek 2

Absorpční spektra MnO_4^- (A), MnO_4^{2-} (B), MnO_4^{3-} (C), (lit.⁹)

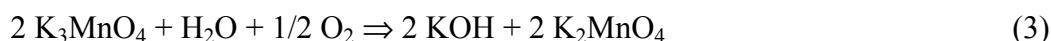


Manganičnan draselný K_3MnO_4

Tato sloučenina tvoří zajímavý intermediát¹⁰ při výrobě manganistanu draselného. Vyskytuje se jako modro-zelený až tyrkysový krystal. Relativní molekulová hmotnost $M_r = 236,24$, hustota $\rho = 2,78 \text{ g/cm}^3$. Hodnota μ_{eff} je v důsledku spin-orbitální interakce snížena z hodnoty 2,83 BM na 2,63 BM. V přítomnosti vody ochotně hydrolyzuje, disproportionuje na K_2MnO_4 , KMnO_4 a MnO_2 . Roztok K_3MnO_4 ve 40%-ním KOH je relativně stabilní. Jeho stabilita je limitována teplotou. Nejstabilnější je při teplotě -10°C . Vysokou stabilitu projevuje v 75%-ním KOH v atmosféře dusíku. V tomto případě se může teplota zvýšit až na 240°C . Čistý manganičnan draselný se může zahřívat až do teploty 900°C , při vyšších teplotách podléhá rozkladu. Tento termální rozklad¹¹ stejně jako u K_2MnO_4 a KMnO_4 byl prostudován termogravimetrií (TG) a diferenční termickou analýzou (DTA).

Laboratorní příprava a výroba manganičnanu draselného byly popsány několika postupy, většinou založenými na alkalickém tavení oxidů manganu. Nejvíce údajů je možno získat od Scholdera⁶, který popsal výrobu K_3MnO_4 ze směsi MnO_2 -KOH pod kyslíkovou atmosférou při teplotě mezi 750 - 820°C . Manganičnan vzniká již při teplotě 500°C .

Největšího výtěžku lze dosáhnout při poměru K/Mn = 3,15. Při teplotě 410°C vznikne asi 8 mol % Mn⁶⁺. Snižováním obsahu KOH vzniká směs Mn⁵⁺, Mn⁶⁺, Mn⁴⁺. Při teplotě 500°C a molárním poměru K/Mn = 2,24 má produkt složení 35,5% Mn⁶⁺, 13,5% Mn⁴⁺ a 51% Mn⁵⁺. V přítomnosti vlhkého kyslíku nebo hydroxidu draselného dochází k rozkladu manganičnanu na manganan draselný podle rovnice:



Laboratorně lze K₃MnO₄ připravit podle Scholdera¹² za různých podmínek nejen z MnO₂, ale také z MnO, KMnO₄, nebo MnCO₃. Tavení probíhá ve stříbrné lodičce při teplotách kolem 800°C, pod atmosférou kyslíku, dusíku, nebo vzduchu. Čistota dosahovala až 99,9 % při době přípravy 60 hodin. Přípravu z MnCO₃ popisuje rovnice:

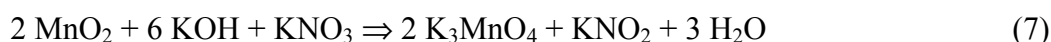


Podle Selwooda¹³ lze připravit K₃MnO₄ tavením β-MnO₂ s přebytkem KOH ve stříbrném kelímku pod inertní atmosférou při 470°C. Na jeden mol manganu se uvolňuje jeden mol vody. Ztuhlý koláč taveniny je zřetelně nehomogenní. Vrchní část je zbarvena manganičnanem čistě modře, a na dně se usazuje šedohnědá hmota. Střední oxidační stupeň manganu v celém produktu tavení zůstává zachován, tj. během reakce se neuvolňuje žádný kyslík. Jestliže platí, že tvorba manganičnanu probíhá podle reakcí:



vyplývá z toho, že by mělo být přítomno 50% manganu v pátém oxidačním stupni. To, že této hodnoty není dosaženo, může být způsobeno ustavením disproportionační rovnováhy.

Byla prostudována výroba K₃MnO₄ z burelu, hydroxidu draselného a dusičnanu draselného. Pracovní teplota této výroby se pohybuje v rozmezí 200 - 400°C.



Velikost zrna burelu se postupně zmenšuje s prostupující oxidací. Aktivační energie se pohybuje podle použitého burelu v rozmezí 32-36 kcal/mol. Nejvhodnější podmínky¹⁴ pro oxidaci byly prozkoumány na základě obměny poměrů reakčních složek, reakčního času a teploty.

Tabulka IOxidace organických sloučenin roztokem K_3MnO_4 v 10M KOH při teplotě $0^\circ C$

Skupina sloučenin	Reakce MnO_4^{3-}
Nenasycené kyseliny Kys.skořicová, fumarová, maleinová	pozvolná redukce MnO_4^{3-}
Karboonylové sloučeniny Aceton, kys.levulová, kys. 3-oxopimelová	pozvolná redukce MnO_4^{3-}
Alkoholy metanol, etanol, 2-propanol terc. Butanol	pozvolná redukce MnO_4^{3-} Neatakuje
Fenoly Fenol, p-kresol, kys.salicylová	Neatakuje

Ostatní manganičnany

Mezi další alkalické manganičnany, které mají menší význam i využití v průmyslu patří Na_3MnO_4 , $Ba_3(MnO_4)_2$, Rb_3MnO_4 a Li_3MnO_4 .

Sodnou sůl⁷ Na_3MnO_4 lze připravit tavením oxidu či hydroxidu sodného s MnO_2 nebo Mn_2O_3 při teplotě $600-800^\circ C$ v přítomnosti kyslíku. Hydratovanou sodnou sůl¹ lze připravit redukcí $KMnO_4$ v roztoku 30% NaOH při $0^\circ C$ v přítomnosti $Na_2SO_3 \cdot 7 H_2O$, $HCOONa$, nebo NaI. Ve 45 - 50 %-ním NaOH případně KOH získáme stabilní čistě modrý roztok při teplotě od $0^\circ C$ do $15^\circ C$. Hydroskopické tmavě modré krystaly jsou stabilní do teploty $1250^\circ C$. Při $0^\circ C$ jsou stabilní pouze v nepřítomnosti CO_2 a H_2O .

Barnatá sůl $Ba_3(MnO_4)_2$ je stabilní do teploty $900^\circ C$ v suchém vzduchu¹. Při vyšší teplotě, kolem $1000^\circ C$, v přítomnosti kyslíku se přetváří na $Ba_5(MnO_4)_3OH$. Ve vodě je nerozpustná⁷. $Ba_3(MnO_4)_2$ lze připravit dvojím způsobem. Jedním z nich je tavení $Ba(OH)_2$ a MnO_2 při teplotě $900^\circ C$ v přítomnosti kyslíku. Druhý způsob v kapalně fázi vychází z redukce $Ba(MnO_4)_2$ v roztoku $Ba(OH)_2$ v přítomnosti ethanolu.

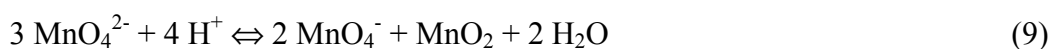
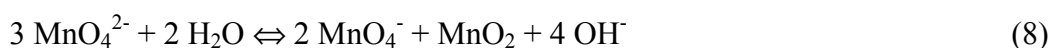
Sníženou tepelnou stabilitu má manganičnan lithný⁷ Li_3MnO_4 , který je stabilní pouze do teploty $125^\circ C$. Ve 3%-ním roztoku LiOH je stabilní při teplotě $0^\circ C$.

2.1.2 Mangan v oxidačním stavu VI

Šestimocný mangan reprezentují soli alkalických kovů pouze hypoteticky existující kyseliny manganové H_2MnO_4 . Největšího významu nabývá draselná sůl, která patří mezi nejrozšířenější. Sodná sůl, která tvoří různé hydratované formy se řadí na druhé místo. Pouze tyto dvě soli byly izolovány v naprosto čistém stavu. Charakteristickou barvou sloučenin s manganem v oxidačním stavu VI je tmavě zelená až černá¹. Některé sloučeniny mají fialový nádech způsobený vznikem povrchového filmu manganistanu.

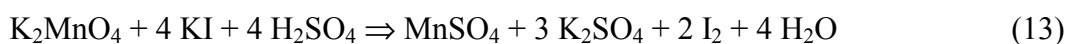
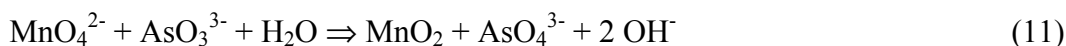
Chemické vlastnosti

Manganany jsou ve vodě dobře rozpustné. Stálé jsou pouze v silně alkalickém prostředí, zatímco v kyselém a neutrálním prostředí mají vysokou tendenci podléhat disproportionaci.

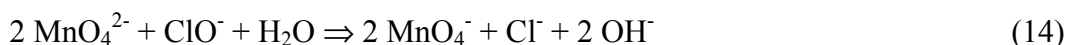


Je možné s nimi tedy pracovat pouze v alkalickém prostředí¹⁵ s koncentrací OH^- iontu minimálně 15 %.

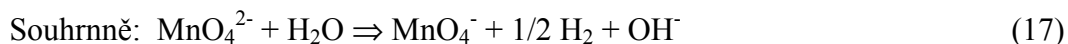
V reakci se siřičitanem či thiosíranem sodným se redukuje na tmavě modré manganičnany⁹. Na čtyřmocný mangan je redukuje sůl arsenitá a na dvojmocný kation kyselina šťavelová v kyselém prostředí nebo jodid draselný také v kyselém prostředí. Poslední jmenovaná reakce je využívána k jodometrickému stanovení.



Priváděním chlóru do zásaditého roztoku mangananu se zoxiduje vzniklým chloranem manganan na manganistan.



Elektrochemická oxidace¹ mangananu je výhodným a velmi často využívaným způsobem přípravy manganistanu. V elektrolyzáru probíhají tyto děje:



V kovech tvořících anodu je obsažen nikl, monel, nerez ocel a měkká ocel, zatímco kovy katody tvoří téměř vždy měkká ocel. Většina článků je konstruována bez diafragmy. Nežádoucí redukční efekt na katodě je minimalizován tak, že plocha katody je velmi malá v porovnání s plochou anody. Jestliže je diafragma použita, je konstruována z azbestu nebo impregnovaného plastu. Manganistanový článek je většinou monopolární, tzn. všechny anody v jednom směru a katody v jiném jsou spojeny paralelně. Bipolární konstrukce je užívána jen příležitostně. Stálá zásoba mangananu na anodě je vyřešena tak, že elektrolyt je dobře promícháván vestavěným míchadlem, probubláváním plynu skrze elektrolyt nebo průtokem elektrolytu přes článek samospádem či s využitím čerpadla. Přívod elektrolytu může být kontinuální nebo dávkovací. V druhém případě krystalizace manganistanu probíhá přímo v elektrolyzáru, odkud je sbírán ze dna konického tvaru. Při kontinuálním přívodu elektrolytu probíhá krystalizace mimo článek ve speciálních krystalizátorech. Pracovní teplota je 40°-60°C, napětí mezi články 2,3 V a 3,0 V a proudová hustota na anodě je 50 - 1500 A/m², na katodě 500 - 5000 A/m².

Manganan draselný K₂MnO₄

Nejvýznamnější sloučeninou obsahující Mn v oxidačním stavu VI je manganan draselný K₂MnO₄ s hustotou 2,703g/cm³ a relativní molekulovou hmotností 197,14 existující v čistém stavu jako brilantově zelený rhombický krystal. Tato látka je izomorfní s K₂SO₄ a K₂CrO₄. Čistý krystal je stabilní do teploty 600°C. Tepelnému rozkladu podléhá při teplotách 640-680°C. Tato sloučenina má menší sklon k rozkladu za vzniku K₃MnO₄ a Mn₂O₃. Tmavě zelený roztok v 15-20%-ním KOH je stabilní až do teplot 50-60°C. Jeho rozpustnost v 2M hydroxidu draselném je 224,7 g/l při teplotě 20 °C. Prozkoumání elektronových spekter K₂MnO₄ vyvozuje dva závěry: nepárové elektrony v tetraedru

Mn(VI) jsou v dvakrát degenerovaném orbitalu, nepárové elektrony jsou nakoncentrovány hlavně na manganu¹⁶. Absorpční spektra mangananu, manganistanu i manganičnanu draselného jsou uvedena na obr.2. Magnetické vlastnosti látky byly proměřeny Jensenem a Klemmem¹⁷ a nalezeny hodnoty efektivního magnetického momentu 1,75 BM při 293 K a 1,69 BM při 90 K. Magnetická susceptibilita se řídí Curiovým zákonem.

Velkou část této soli produkuje průmysl jako vedlejší produkt při výrobě manganistanu draselného KMnO_4 , menší část je využívána jako chemický oxidant. Jeho oxidační schopnosti popisují tab. III a IV.

Laboratorně lze manganan draselný připravit několika způsoby. Prvním z nich je reakce směsi manganistanu a zředěného hydroxidu v nepřítomnosti CO_2 .

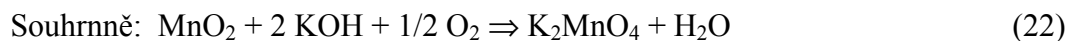
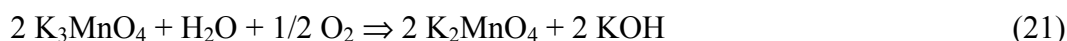
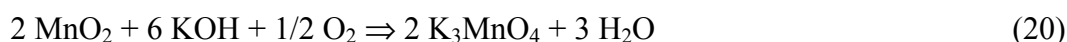


Protože kyselina uhličitá H_2CO_3 má silnou schopnost způsobovat okamžitou disproportionaci iontu MnO_4^{2-} , všechna voda a rozpouštědla použitá k přípravě musí být varem zbavena rozpuštěného CO_2 . Touto metodou lze získat velmi čistý vzorek.

Druhým možným způsobem přípravy mangananových solí je redukce manganistanu draselného kyanidem draselným podle rovnice:



Průmyslově se vyrábí dvoustupňovým procesem z MnO_2 a KOH v přítomnosti kyslíku.



Výtěžek této reakce není 100%-ní, protože vznikají také manganičnany nebo manganičitany³. Přítomnost KOH silně ovlivňuje rozkladnou teplotu K_2MnO_4 . Jestliže čistý K_2MnO_4 , se termicky začíná rozkládat při teplotě kolem 500°C , přítomnost ekvimolárního množství KOH vede k rozkladu již při 200°C .¹⁸

Tabulka II

Oxidace organických sloučenin roztokem K_2MnO_4 v 10M KOH

Skupina sloučenin	Reakce K_2MnO_4
nasyčené kyseliny kys. šťavelová, kys. Octová kys. mravenčí	Nereaguje B
Nenasycené kyseliny Kys. Fumarová, skořicová, ethylendioctová	C
Karbonylové sloučeniny Kys. Pyrohraznová, aceton, cyklohexanon	B
Alkoholy Kys. glykolová, mléčná 2-propanol, ethanol, methanol	B C
Fenoly Mesitol, fenol, p-kresol, kys. Salicylová	A
Dioly 1,2-butandiol, 2,3-butandiol	C

- A redukce K_2MnO_4 na K_3MnO_4
 B redukce K_2MnO_4 na MnO_2 , ale přes nestálý stav Mn (V)
 C redukce K_2MnO_4 na MnO_2 bez zdatelného intermediátu Mn (V)

Tabulka III

Oxidace organických sloučenin roztokem K_2MnO_4 v 1M KOH

Skupina sloučenin	Reakce K_2MnO_4
nasyčené kyseliny	

kys. šťavelová, octová, benzoová kys. mravenčí	Nereaguje kompletní redukce za 2-5 hodin
nenasyčené kyseliny Kys. maleinová, fumarová, skořicová kys. Ethylendioctová	kompletní redukce za 6-12 hodin kompletní redukce za 12-24 hodin
karbonylové sloučeniny Benzaldehyd, kys. Pyrohraznová Cyklohexanon aceton	kompletní redukce za 2-5 hodin kompletní redukce za 6-12 hodin kompletní redukce za 12-24 hodin
Alkoholy ethanol, kys.mléčná, jablečná methanol, 2-propanol	kompletní redukce za 12-24 hodin kompletní redukce za více než 24 hodin
Fenoly Mesityl fenol, p-kresol, kys. Salicylová	kompletní redukce do 2 hodin kompletní redukce za 2-5 hodin kompletní redukce za 6-12 hodin
Dioly 1,2-butandiol, 2,3-butandiol, 1,2- difenyglykol 1,3-butandiol, kys. Vinná	kompletní redukce do 2 hodin kompletní redukce za 6-12 hodin

Ostatní manganany

Na_2MnO_4 existuje v několika hydratovaných formách⁷, lze jej vyrobit tavením NaMnO_4 a NaOH .

Méně významnou sloučeninou je barnatá sůl BaMnO_4 o relativní molekulové hmotnosti 256,2. Magnetický moment při pokojové teplotě má hodnotu $\mu_{\text{eff}} = 1,8 \text{ BM}$. Ve vodě je nerozpustná a podléhá disproportionaci na MnO_2 a MnO_4^- . Prakticky nerozpustný, čistý manganan barnatý můžeme připravit srážecí reakcí KMnO_4 s nadbytkem

Ba(OH)₂ v prostředí jodidových iontů¹⁶. Další a vhodnější metodou je reakce s BaCl₂ na K₂MnO₄, vedoucí k vysrážení BaMnO₄.

Rb₂MnO₄ a **Cs₂MnO₄** můžeme připravit¹ z roztoku Na₂MnO₄ a koncentrovaných roztoků RbOH a CsOH.

Vedle solí alkalických kovů a kovů alkalických zemin se setkáváme také s amonnou solí mangananu⁷ **(NH₄)₂MnO₄** a se stříbrnou solí mangananu⁷ **Ag₂MnO₄**. Stříbrná sůl má relativní molekulovou hmotnost 334,6 a připravíme ji z AgMnO₄ a Ag.

2.1.3 Mangan v oxidačním stavu VII

Sedmimocný mangan je nejlépe znám ve formě solí manganistanového iontu, z nichž nejběžnější je draselná sůl. Charakteristické zbarvení manganu v tomto oxidačním stavu je intenzivně purpurové a krystalické soli vypadají téměř jako černé. Kyselina manganistá HMnO₄ existuje pouze ve vodném roztoku¹⁶. Připravit ji můžeme reakcí manganistanu barnatého Ba(MnO₄)₂ se zředěnou kyselinou sírovou H₂SO₄, přičemž vzniká nerozpustný síran barnatý BaSO₄.



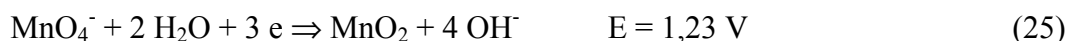
Chemické vlastnosti

Manganistany jsou jedovaté látky, za tepla se rozpouští mnohem více než za studena¹⁹. Rozrušují organické hmoty a proto nesmí přijít do styku s papírem, kaučukem, korkem a pod. Filtrují se azbestem nebo skelnou vatou. Při vyšší teplotě se rozkládají na manganan, manganičitan a oxid manganičitý za vývoje kyslíku.

Roztoky manganistanu jsou vnitřně nestálé a v kyselém roztoku probíhá velmi pomalu, ale zdatně rozklad podle rovnice:



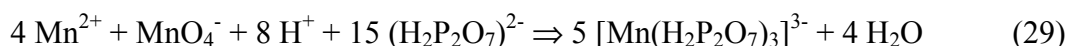
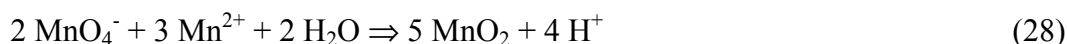
V alkalickém roztoku však působí jako silné oxidační činidlo. Ve velmi silném louhu a při nadbytku MnO_4^- se však tvoří mangananový ion¹⁶:



Jeho silné oxidační vlastnosti jsou využívány zejména v analytické chemii ke stanovení řady redukujících látek. Metodou zvanou manganometrie lze stanovit např. železnaté soli nebo peroxid vodíku:

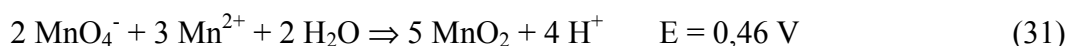


V neutrálním nebo mírně kyselém roztoku jeho nadbytek oxiduje dvoumocný mangan. Ke kvantitavní reakci mezi MnO_4^- a Mn^{2+} dochází v přítomnosti pyrofosfátu¹⁶.

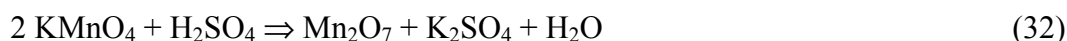


Schopnost oxidovat organické sloučeniny¹ popisuje tab. č IV.

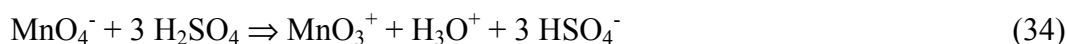
V kyselém roztoku se manganistan redukuje nadbytkem redukčního činidla na Mn^{2+} , avšak vzhledem k tomu, že MnO_4^- oxiduje Mn^{2+} , je produktem oxid manganický.



Účinkem koncentrované kyseliny sírové na tuhé manganistany vzniká oxid manganistý Mn_2O_7 v podobě explozivní tmavě zelené olejovité látky¹⁹.



V nadbytku koncentrované kyseliny sírové se manganistan rozpouští na zelený roztok obsahující kationy trioxomanganisté¹ MnO_3^+ :



Při vyšších koncentracích se tvoří MnO_3HSO_4 nebo $\text{MnO}_4\text{SO}_3\text{H}$.

Tabulka IV

Oxidace funkčních skupin organických sloučenin manganistanem

Sloučenina	Produkt oxidace	Sloučenina	Produkt oxidace
RCH ₃	RCOOH	RCH ₂ OH	RCOOH
RCH ₂ R	RCOR	RCHOHR	RCOR
RCH = CHR	RCHOHCHOHR	RCHOHCHOHR	2 RCOOH
RCH = CHR	RCOCHOHR	R ₃ CH	R ₃ COH
RCH = CHR	RCOCOR	2 R ₃ CH	R ₃ CCR ₃
RCH = CHR	2 RCHO	2 R ₂ NH	R ₂ NNR ₂
RCH = CH ₂	RCHOHCH ₂ OH	RSR	RSO ₂ R
RCH = CH ₂	RCOOH	RSOR	RSO ₂ R
RC ≡ CR	RCOCOR	RSSR	2 RSO ₃ H
RC ≡ CH	RCOOH		

Manganistan draselný KMnO₄

Manganistan draselný je nejvýznamnější soli z řady manganistanů, o relativní molekulové hmotnosti 158,03 a hustotě 2,703 g/cm³. Jeho rozpustnost ve vodě⁴ je 60 g/l při pokojové teplotě. Rozpustný je i v nevodném prostředí, ve kterém jej lze rovněž kvantitativně stanovit^{21,22}. Snadno se rozpouští v kapalném amoniaku a kapalném SO₂. Z organických látek pak v acetonu, acetonitrilu, benzonitrilu, pyridinu a dalších¹⁶. Rozkladné reakci podléhá při teplotě mezi 200 a 300 °C.

Ve velkém měřítku se vyrábí elektrolytickou oxidací alkalického roztoku manganu draselného. Vodné roztoky lze připravit oxidací roztoků iontu Mn^{II} velmi silnými oxidačními činidly, jakými jsou PbO₂ nebo NaBiO₃. Vhodným způsobem přípravy je též oxidace zásaditého roztoku manganu draselného přiváděním chloru. Samotná oxidace probíhá až působením vzniklého chlornanu.

Manganistan má široké využití nejen v chemickém průmyslu jako oxidační činidlo, ale také se uplatňuje jako bělicí činidlo a antiseptikum.

Ostatní manganistany

Tmavě fialové jehličky manganistanu lithného⁷ LiMnO₄ lze připravit z chloristanu lithného a manganistanu draselného ve vodě. Tato sůl se vyskytuje ve formě trihydrátu.

Jeho relativní molekulová hmotnost je 125,8. Při teplotě 16°C se rozpouští ve vodě 71 g/100 cm³. Termickému rozkladu podléhá při teplotě 104 - 107°C.

Další hydratovanou solí je manganistan sodný **NaMnO₄** o relativní molekulové hmotnosti 141,9. Krystalky této soli se syntetizují z manganistanu stříbrného a chloridu sodného ve vodném prostředí⁷.

Tmavě fialové krystaly manganistanu barnatého **Ba(MnO₄)₂** podléhají tepelnému rozkladu při 95-100°C. Vyrábí se vháněním CO₂ vodnou suspenzí mangananu barnatého⁷ nebo přidáváním koncentrovaného vodného roztoku KMnO₄ do vroucí barytové vody²³. Tato sloučenina má relativní molekulovou hmotnost 375,1 g/l.

Manganistan stříbrný⁷ **AgMnO₄** má relativní molekulovou hmotnost 226,8 a připravuje se z dusičnanu stříbrného a manganistanu draselného ve vodě s kontinuálním přikapáváním koncentrované kyseliny dusičné. Černé lesklé jehličky mají rozpustnost ve vodě 9 g/100 cm³. Pro svou omezenou rozpustnost je jako výchozí surovina k výrobě dalších solí manganistanu méně vhodný, než manganistan barnatý.

Vedle uvedených sloučenin existují ještě manganistan vápenatý **Ca(MnO₄)₂**, cesný **CsMnO₄**, rubidný **RbMnO₄** a amonný⁷ **NH₄MnO₄**.

2.2 Technologie výroby manganistanu draselného

2.2.1 Principy výrob KMnO₄

K výrobě manganistanu draselného existují dva základní postupy. Jako surovina slouží pro první z nich ferromangan, u druhé přírodní burel.

Při postupech vycházejících z ferromanganu se oxiduje kovový mangan elektrochemicky přímo na manganistan draselný. Jako elektrolytu se využívá KOH. Anody jsou z litého ferromanganu, katodami jsou chlazené měděné trubky. Anodová proudová hustota je 23 A dm⁻², teplota lázně 20 °C. Postup je energeticky velmi náročný.

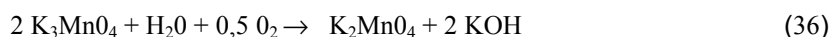
Postupy vycházející z přírodního burele mají několik stupňů. V prvním a druhém stupni se oxiduje vzdušným kyslíkem, ve třetím elektrochemicky (viz.kap.2.1.2). Oxidace přírodního burele až na manganan může být jednostupňová nebo dvoustupňová.

Dvoustupňový pražný (tavný) postup

Používá se molárního poměru Mn : KOH 1 : 2,3 až 2,7. V prvním stupni se oxiduje směs 50% ního roztoku hydroxidu draselného s jemně mletým burelem vzduchem při 390 až 420 °C. Přitom vzniká rychlou reakcí manganičnan:



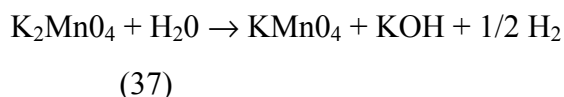
Reaktorem bývá rotační pec nebo stříkáč věž. Ve druhém stupni se vytvořený manganičnan, případně ještě po semletí, oxiduje na manganan při 180 až 220 °C:



Tato reakce je podstatně pomalejší než první reakce. Na mletí meziprojektu (manganičnanu draselného) jsou třeba kupř. 3 až 4 hodiny. Ve druhém stupni je potřebné dodržet definovaný parciální tlak vodní páry. Výtěžek mangananu je 85 až 90 %.

Jednostupňový proces v kapalně fázi

V tomto případě je molární poměr burelu a KOH 1 : 5 a vyšší. Jemně mletý burel se rozkládá v 70- až 90 % ním roztoku hydroxidu draselného vzduchem při 200 až 260 °C za mírného přetlaku. Reakční doba je 4 až 6 hodin. Vzniklý manganan vykristaluje, výtěžky dosahují 87 až 94 % . Takto vyrobený manganan draselný se nakonec elektrochemicky oxiduje na manganistan:



Manganan se rozpustí v 12 až 16 % ním roztoku hydroxidu draselného. Podle způsobu elektrolýzy je koncentrace mangananu 50 až 60 g.l⁻¹ (při kontinuálním postupu) nebo 200 až 220 g.l⁻¹ (při diskontinuálním postupu). Vedlejší produkty výroby mangananu (hlušina apod.) se mohou odstranit filtrací. Používají se různé druhy a počty elektrolyzérů: monopolárních a bipolárních, bez diafragmy nebo s diafragmou. Anody jsou většinou z niklu nebo Monelova kovu, katody z oceli. Aby se u bezdiafragmových elektrolyzérů potlačila katodická redukce vytvořeného manganistanu, zmenšuje se plocha katody povlakem vhodného plastu, takže u jednoho typu elektrolyzérů je poměr ploch katody a anody asi 1 : 150. Anodická proudová hustota je 0,5 až 15 A dm⁻², teplota 40 až 60 °C. Proudové výtěžky jsou 60 až 90 % . Podle použitého typu elektrolyzérů krystaluje vzniklý manganistan přímo v elektrolyzérů nebo se získá v napojeném krystalizátoru; případně je nutná překrystalizace. Manganistan se musí sušit při teplotě pod 150 °C. Při elektrolýze

odpadá na jeden mol manganistanu jeden mol KOH, který se musí získat zpět. Toho lze dosáhnout kupříkladu odpařením tohoto roztoku na koncentraci 750g KOH na 1 litr, čímž se vyloučí rozpuštěný manganan a uhličitan draselný a oddělí se. Hydroxid draselný se vrací k rozkladu.

2.2.2 Technologie výroby KMnO_4 ve Spolku pro chemickou a hutní výrobu²⁴

Dílčími fázemi výroby KMnO_4 podle technologie uplatňované ve Spolku pro chemickou a hutní výrobu Ústí nad Labem jsou:

Příprava taveniny mangananu draselného

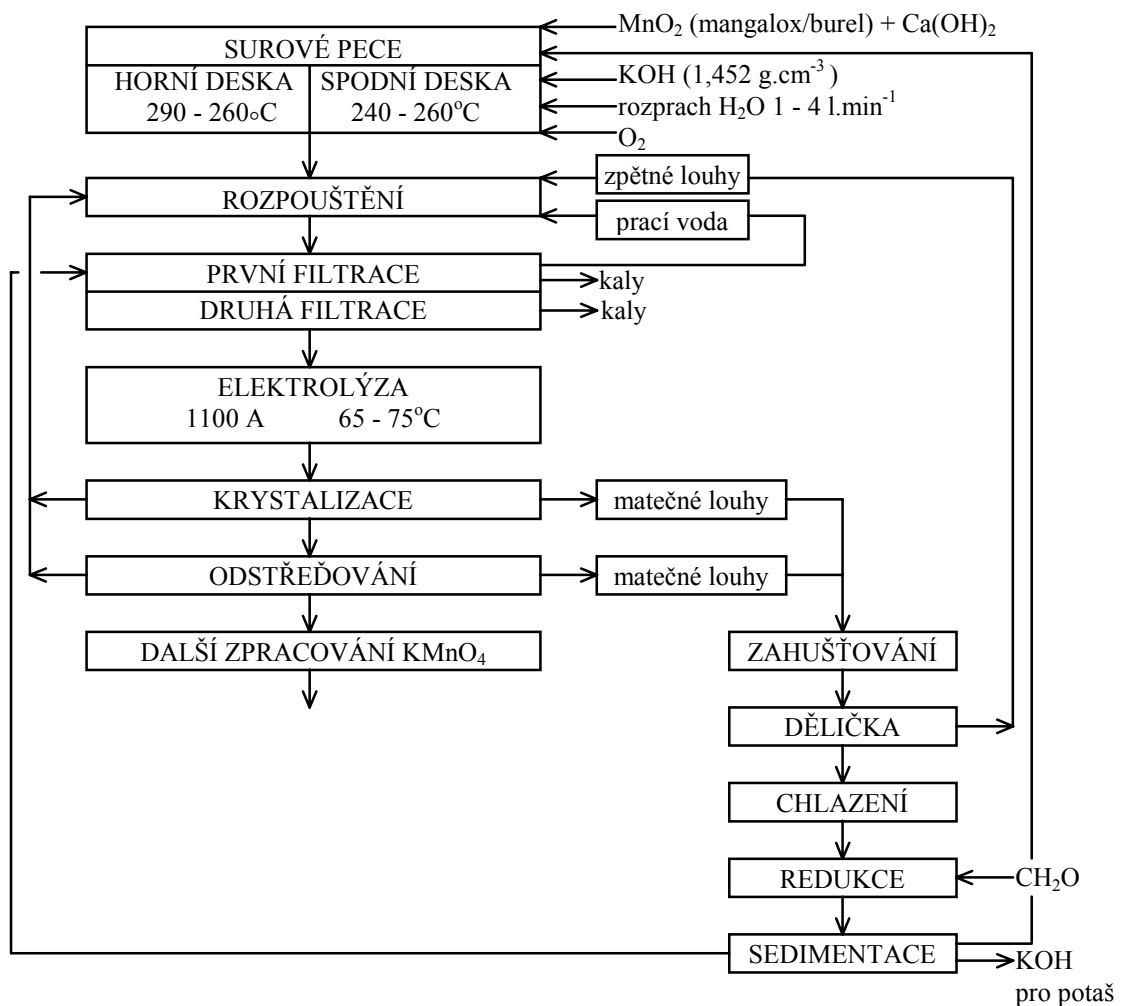
Příprava mangananového louhu

Elektrolýza na KMnO_4

Zpracování matečných louhů

Obrázek 3

Schéma technologického postupu výroby KMnO_4



Příprava taveniny

Příprava taveniny zahrnuje dva základní procesy. Prvním z nich je příprava louhů pro pece. Ze zásobních nádrží na roztok KOH ve výrobně “potaš” se samospádem napouští KOH do nádrží, kde se mísí se zpětnými zelenými louhy. Po úpravě koncentrace na požadovanou hustotu $600\text{-}700\text{ g/cm}^3$ se vzniklý louh přečerpává do odměrek surových pecí. Odtud se spouští podle potřeby na jednotlivé surové pece. Množství připravených louhů do odměrky na jednu operaci je 2118 kg KOH (100 %-ní). Louhy pro pece mají mít tyto hodnoty: minimálně 550 g/l KOH celkového, 500 g/l KOH skutečného a maximálně 60 g/l K_2CO_3 .

Druhým procesem je příprava surové taveniny. Z provozního skladu přírodního burelu a hydroxidu vápenatého se dopraví bamagovou drahou přepravky s pytlí přírodního burelu popř. vozíky naplněné burelem ze žoků a Ca(OH)_2 na horní desku surové pece. Násyp na jednu operaci je 1248 kg MnO_2 (100 %-ní) a 50 kg Ca(OH)_2 (93 %-ní).

Surové pece jsou dvouetážové, vybavené silnými hrábly, kryty a odtahovanými komíny. Jsou vytápěny čtyřmi automatickými hořáky na zemní plyn s ventilátory na přívod vzduchu a bezpečnostním zařízením pro případ výpadku el. energie nebo poklesu tlaku zemního plynu v potrubí. Louhy pro pece se připouští z odměrek do zubových žlábků pro horní i spodní desku a z nich vytéká louh plošně pro násyp burelu. 2/3 připravených louhů na operaci se dávkuje na horní desku při teplotě 260-290°C, pak se operace přepouští na spodní desku a při teplotě 240-260°C se dokončí dávkování louhu. Tím je příprava surové taveniny dokončena. Operace se vypouští do závěsných vozíků a dopraví se do rozpouštěče.

Příprava manganového louhu

Základní louh se připravuje v míchaném zásobníku z matečných louhů po krystalizaci a po odstředění KMnO_4 zředěním prací vodou po filtraci. Množství základního louhu se řídí podle množství sypané taveniny při násypu na hotovou pec. Na každých 600 kg nasypané taveniny na hotovou pec připadá 4 m³ základního louhu. Minimální hodnoty základního louhu jsou: 20 g/l K_2MnO_4 a 60 g/l KOH.

Rozpouštění hotové taveniny, která se přivádí ze spodní desky pece, se provádí při intenzivním míchání v rozpouštěčích, kam se současně přivádí základní louh. Čerpadlem se suspenze dopravuje do míchaného zásobníku, přidáním prací vody z nádrže se upraví hustota na 1,21 g/m³ a ihned se provádí filtrace. Rozpouštění se provádí bez ohřevu.

Suspenze z míchaných nádrží se čerpá přes duplikátorový predehřivač ohřátá na 50°C na kalolisy s PP-rámy a deskami, kde je podrobena filtraci. Filtrát odtéká do nádrží. Po skončení filtrace se kalový koláč v kalolise propírá 80°C teplým parním kondenzátem z nádrže. Touto prací vodou, pokud má větší hustotu než 1,7 g/cm³, se ředí filtrát manganové suspenze v nádržích. Po naředění se dále propírá filtrační koláč po dobu 15 min do nádrže na prací vodu. Ve stavěcích nádržích se upravuje koncentrace ředěním prací vodou z nádrže na hustotu 1,19 g/cm³. Filtrát manganového louhu se z nádrží přečerpává nízkotlakým čerpadlem při 50 kPa přes duplikátorový predehřivač ohřátý na 50°C na kalolis, který je stejného typu jako při první filtraci. Filtrát z druhé filtrace stéká do zásobních nádrží.

Po proprání kalového koláče na první filtraci se kal profukuje 30 min tlakovým vzduchem(250 m³). Suchý kalový koláč se vybaluje za sucha na dopravní pás, který kal dopraví do přepravního kontejneru.

Kal z kalolisu po první filtraci se promyje teplým parním kondenzátem a pak se kalolis vybalí proudem vody do mixeru. Po rozmíchání na řídkou suspenzi následuje filtrace přes kalolisy a filtrát se společně s filtrátem po druhé filtraci použije jako elektrolytu na elektrolýzu. Minimální složení elektrolytu je : 70 g/l K₂MnO₄, 90 g/l KOH a max. množství kalu je 0,2 g/l.

Elektrolýza na KMnO₄

Mangananový louh se čerpadlem přečerpává do elektrolyzérů. Používá se 4-6 řad elektrolyzérů a na každé řadě je napětí 18 V a proud 1100 A. Řadu tvoří kaskáda šesti lázní, které jsou pomocí zdvojeného dna vyhřívány parou na 65-70°C Teplota elektrolytu v lázních musí mít stoupající tendenci. Z poslední lázně vytéká horký louh, ve kterém je větší část K₂MnO₄ oxidována na KMnO₄ do rotačního krystalizátoru a do stabilních chladiců.

Zpracování matečných louhů

Koncové matečné louhy se zpracovávají v několika částech. Část se čerpá do nádrže a odtud se příslušný podíl vede do nádrže na přípravu základního louhu, druhá část se zahušťuje na vakuové odparce.

Při hustotě 1,53 g/cm³ dojde k vysolení K₂MnO₄, v roztoku zůstane KOH a K₂CO₃. Tato suspenze tří komponent se vypustí z odparky do děličky a nechá se sedimentovat K₂MnO₄. K₂CO₃, který se nachází v roztoku společně s KOH se zpracovává jako koncové louhy.

Na sedimentovaný K₂MnO₄ v děličce se načerpají matečné louhy z nádrže, rozpustí se a přetlačí se tlakovým vzduchem z děličky do nádrže. Rozpuštěný manganan nahrazuje rozpouštění hotové taveniny na nočních směnách.

2.3 Analytická chemie sloučenin manganu

Existuje mnoho metod pro stanovení manganu. Nejméně náročné, nicméně spolehlivé jsou titrační metody. Ačkoliv nejsou citlivé jako moderní instrumentální metody, mají výhody ekonomicky nenáročného vybavení.

Kolorimetrické techniky jsou dostatečně citlivé, potřebný spektrofotometr patří mezi méně nákladná zařízení.

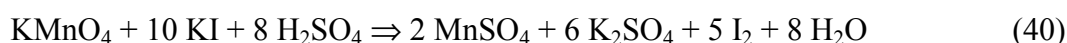
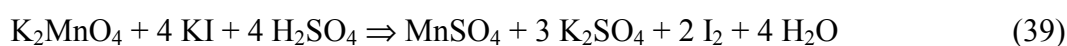
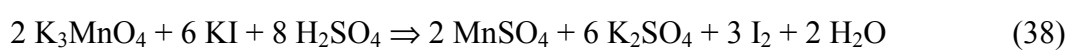
Velmi nízké koncentrace manganu mohou být stanoveny některými z metod atomové spektrální analýzy (EPRS, AAS, AES-ICP), elektrochemicky či např. neutronovou aktivační analýzou (NAA).

2.3.1 Odměrná analýza

2.3.1.1 Jodometrie

K indikaci bodu ekvivalence lze obecně použít redoxní indikátory, v praxi se však častěji pracuje se specifickým jodometrickým indikátorem, škrobem. Škrobový roztok obsahuje účinnou složku amylosu, tzv. rozpustný škrob, která tvoří s iontem I_3^- intenzivní modrou sloučeninu²⁰.

Sloučeniny manganu v různém oxidačním stavu se v kyselém prostředí redukují roztokem jodidu draselného podle rovnic



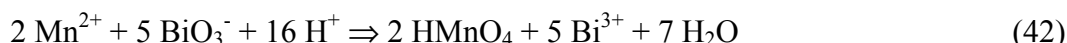
Vzniklý jod se stanovuje titrací odměrným roztokem thiosíranu sodného ve slabě kyselém prostředí na indikátor škrobový roztok podle rovnice:



Další oxidačně–redukční metody

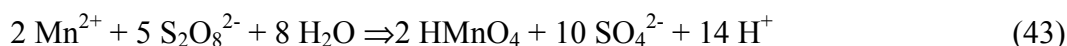
Bismutičnanová metoda je zcela obecně použitelná a patří mezi nejpřesnější způsoby stanovení manganu²⁵. Metoda je založena na oxidaci dvojmocného manganu na kyselinu manganistou bismutičnanem sodným v roztoku kyseliny dusičné. Sedlina se odfiltruje asbestem, promyje se zředěnou kyselinou dusičnou a k filtrátu se odměří roztok síranu železnatého, jehož přebytek se stanoví titrací roztokem manganistanu, který působí

současně jako indikátor. Reakce probíhá velmi rychle, takže celá operace se dá provést v několika minutách:



Stanovení mohou rušit pouze kyselina dusitá nebo fluorovodíková, chloridy, cer, kobalt a chrom.

Persíranová metoda poskytuje rovněž spolehlivé výsledky jako metoda bismutičnanová. Stanovení se zakládá na oxidaci manganu na kyselinu manganistou persíranem amonným v roztoku zředěné kyseliny dusičné, obsahujícím dusičnan stříbrný, kyselinu fosforečnou a je-li třeba i kyselinu sírovou a na titraci vzniklé kyseliny odměrným roztokem arsenitanu sodného do čistě žlutého zbarvení. Konec titrace lze rovněž zachytit potenciometricky²⁵:

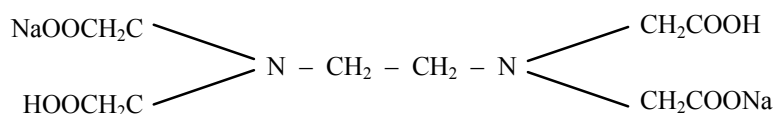


Stanovení mohou rušit jen větší množství ceru, kobaltu a chromu.

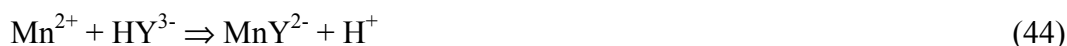
Volhardova metoda je založena na oxidaci dvoumocného manganu na čtyřmocný odměrným roztokem manganistanu. Nadbytek manganistanu je signalizován stálým, jasně fialovým zbarvením a slouží jako indikace konce titrace.

2.3.1.2 Komplexometrie

Kation Mn^{2+} se stanovuje komplexotvorným činidlem chelaton 3 (disodná sůl kyseliny ethylendiaminotetraoctové, ve zkratce EDTA) v alkalickém prostředí při pH 7-10.



Při pH 7-10 je v roztoku monoprotonizovaný iont HY^{3-} . Uvedená forma EDTA reaguje s kovovým iontem Mn^{2+} v poměru 1:1 za současného uvolnění protonů.



V komplexometrii se při stanovení Mn^{2+} využívá několik indikátorů, mezi něž patří thymolftalexon, methythymolová modř, eriochromová čerň T.

2.3.1.3 Vážková analýza

Vážkových metod se ke stanovení manganu nevyužívá příliš často, ačkoliv se někdy vyskytne příležitost vážit jej ve formě pyrofosforečnanu nebo síranu manganatého²⁵.

Pyrofosforečnanová metoda se zakládá na srážení fosforečnanu manganatoamonného ze slabě amoniakálního roztoku, obsahujícího přebytek amonných solí. Metoda vyžaduje předběžné oddělení manganu ode všech prvků, jež by se rovněž srážely. Fosforečnan lze srážet v horkém roztoku, nebo jedním či dvojím srážením v chladném roztoku. Při prvním srážení lze nechat sedlinu stát až 12 hodin, při posledním srážení nesmí stát déle než 4 hodiny. Sedlina se při mírné teplotě vysuší a vyžihá do konstantní hmotnosti na $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ při teplotě 1000°C .

Ke stanovení manganu ve formě **síranu manganatého** je třeba mangan oddělit od všech ostatních látek, jenž s kyselinou sírovou tvoří netěkavé sloučeniny. Síran se žihá do konstantní váhy při $450 - 500^\circ\text{C}$.

2.3.2 Kolorimetrické metody

Stanovení jako manganistan

Ionty Mn^{2+} lze poměrně snadno zoxidovat na intenzivně fialově zbarvené aniony MnO_4^- . Tento roztok vykazuje velmi charakteristickou absorpční křivku se dvěma maximy ve viditelné oblasti, prvním při 526,5 nm a druhým při 546,5 nm. Kromě toho má i široký absorpční pás v blízké ultrafialové oblasti při 310 nm. Pracuje-li se s méně kvalitním monochromatickým zářením, splývají obě maxima v jeden pás s jedním maximem asi při 530 nm.

K oxidaci Mn bylo během času použito několika způsobů počínaje PbO_2 v prostředí HNO_3 , NaBiO_3 , přes nejpoužívanější $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ nebo KIO_4 . Oxidace se provádí v kyselém prostředí (H_2SO_4 nebo HNO_3), přítomnou H_3PO_4 se stabilizuje vznikající MnO_4^- .

Fotometrické stanovení Mn jako MnO_4^- je poměrně značně specifické. V roztoku nesmí být přítomny jakékoliv redukující látky.

Stanovení s formaldoximem

Formaldoxim reaguje s Mn^{2+} v alkalickém prostředí za tvorby oranžového až červeného zbarvení s maximem absorpce při 455 nm. Reakce probíhá v prostředí NaOH

nebo NH_4OH , kde původně bezbarvý komplex Mn^{2+} se oxiduje vzdušným kyslíkem na komplex manganu čtyřmocného $[\text{Mn}(\text{CH}_2\text{NO})_6]^{2-}$. Zabarvení komplexu je stálé až 16 hodin a snese zahřívání až do teplot 90°C . Metodou lze spolehlivě stanovit množství až 3 mg/l Mn, uvádí se však i vyšší koncentrační hranice, tj. 5-6 mg/l. Z kovů rušících stanovení byla největší pozornost věnována železu, které dává s činidlem fialově červené zbarvení. K extrakčním metodám patří stanovení s 1-(2-pyridyl)-2-naftolem (PAN).

2.3.3 Atomová spektrometrie

V atomové spektrometrii je bez ohledu na metodiku nutno převést určované prvky z analyzovaného vzorku do stavu volných atomů (plynné fáze)³⁰. To je spojeno s prací za vysokých teplot, protože většina kovových i nekovových prvků, jež se určují těmito metodami, může existovat ve stavu volných atomů pouze při teplotách nad 2000K. K těmto metodám patří zejména atomová absorpční spektrometrie (AAS) a atomová emisní spektrometrie (AES), případně optická emisní spektrometrie s indukčně vázanou plasmou (OES-ICP).

Atomová absorpční spektrometrie³⁰

Principem metody AAS je měření úbytku záření určité vlnové délky, způsobeného absorpcí volnými atomy stanovovaného prvku. Záření ze světelného zdroje prochází absorpčním prostředím, disperzní soustava izoluje rezonanční čáru stanovovaného prvku a výsledný světelný tok je měřen detekčním systémem. Zdrojem záření je nejčastěji výbojka s dutou katodou, emitující záření odpovídající danému prvku. Materiál katody obsahuje příslušný prvek, jehož záření emituje. Úbytek záření je v určitých mezích úměrný koncentraci volných atomů v plameni. Používáme plamene acetylen-vzduch, stanovení Mn se provádí při vlnové délce 279,5 nm nebo 403,1 limita detekce činí 0,06 mg/l a 0,6 mg/l³⁰.

Atomová emisní spektrometrie

Atomová emisní spektrometrie zahrnuje několik metodik vhodných pro elementární kvalitativní a kvantitativní analýzu téměř všech prvků. Pro vznik spekter je nutno převést vzorek do plynného prostředí s vysokou teplotou, aby srážkovým mechanismem došlo k excitaci atomů ze základního do energeticky bohatšího stavu. Po excitaci následuje rychlý deexcitační proces spojený s emisí příslušného záření³⁰.

Vhodný budící zdroj je tedy nejpodstatnější částí každého emisního spektrálního přístroje. K využívaným budícím zdrojům patří plameny, jejichž budící energie je relativně velmi nízká a odpovídá téměř vždy rezonančním čarům. Vzorky se uvádějí do plamene vždy po převedení na formu aerosolu ve speciálních komůrkách - zmlžovačích. Do skupiny klasických elektrických zdrojů patří obloukové a jiskrové výboje³⁰.

Indukčně vázaná plasma (ICP) pracuje podobně jako plamen se vzorkem ve formě aerosolu³¹. Energie je dodávána vysokofrekvenčním generátorem s velkým výkonem, v jehož obvodu je zařazena indukční cívka, její jádro tvoří vlastní plasmová jednotka ve formě trubice. OES-ICP stanoví Mn při vlnové délce 257,61 nm s limitou detekce 0,06 µg/l.

2.3.3.1 Ostatní metody

Elektron paramagnetická rezonanční spektrometrie

K dalším teoreticky využitelným metodám ke stanovení manganu patří vysokofrekvenční spektrometrie. Základním předpokladem této metody je existence nenulového elektronového magnetického momentu (EPRS). Je tedy možno studovat látky s nepárovými elektrony. Prvním krokem je vystavení částice s nenulovým magnetickým momentem vnějšímu homogennímu magnetickému poli, které musí mít dostatečnou intenzitu³⁰.

Limita detekce této metody pro stanovení manganu²⁹ je v rozpětí 0,02-2 mg/l.

Neutronová aktivační analýza

Neutronová aktivační analýza je kvantitativní analytická metoda založená na jaderné aktivaci prvků přítomných ve vzorku a následující detekci, identifikaci a kvantitativním vyhodnocením vzniklých radionuklidů³¹. Vzorky se aktivují převážně pomalými neutrony za současného průběhu tzv. radiačního záchytu. NAA se dělí na dva základní principy: analytický postup destruktivní a nedestruktivní. K aktivaci lze použít různé zdroje neutronů - jaderné reaktory nulového výkonu, neutronové generátory.

NAA je schopna detekovat elementární mangan v litosféře v limitě 50 µg a méně než $5 \cdot 10^{-5}$ µg kovového manganu.

Elektrochemické metody

Z elektrochemických metod lze ke stanovení manganu využít voltametrii²⁹. Tato metoda je schopna detekovat mangan v koncentracích méně než 0,01 $\mu\text{g/l}$.

Pro voltametriká měření je charakteristické současné sledování napětí na elektrodách článku a proudu procházejícího článkem a vyvolaného elektrochemickými a chemickými reakcemi, které v článku probíhají. Při voltametrii se používá rtuťové kapkové elektrody a ostatních tuhých elektrod. Potenciál rtuťové kapkové elektrody, který je vztažen k potenciálu rtuťového dna, se rovná záporné hodnotě vloženého napětí, protože se potenciál rtuťového dna při záznamu polarogramu prakticky nemění. Při měření se vhodně tlumí výchylky proudu vznikající při nárůstu jednotlivých kapek rtuti a pak střed těchto oscilací odpovídá střední hodnotě polarografického proudu³⁰.

Ramanova spektrometrie³⁰

Ramanovými spektry se sledují vibrační, rotační a rotačně vibrační pohyby molekul. Vibrační spektrometrie se stala jednou z nejrozšířenějších metod, kterou se řeší otázky spojené s chemickou strukturou a chemickou analýzou. Často se uplatňuje i při sledování chemických kinetik a rovnováh. Stále více stoupá její význam při studiu geometrických struktur, zvláště pak stupně uspořádání molekul v pevném stavu.

Princip metody je založen na schopnosti molekul absorbovat elektromagnetické záření tím, že mění stav elektronového obalu vibračními pohyby atomů a rotaci molekuly jako celku. Tomu odpovídají 3 druhy energetických přechodů: elektronový, vibrační a rotační. Všechny tyto tři druhy pohybu spolu souvisejí. Při změně stavu elektronového obalu se mění vibrační a rotační stavy. Při změně vibračního stavu se mění i stav rotační.

Čistě rotační spektrum spadá do vzdálené infračervené oblasti a do oboru radiových vln. Vibrační pohyby leží v oblasti mezi 4000 a 100 cm^{-1} .

Rentgenová difrakční analýza³¹

Metoda využívá jevu difrakce rentgenového záření na pravidelné mřížce krystalických látek ke studiu jejich vnitřní struktury. Při použití difrakce monochromatického rentgenového záření na polykrystalických (práškových) látkách, hovoříme o polykrystalickém nebo práškové rentgenové difraktometrii, která bývá využívána převážně pro identifikaci sloučenin na základě porovnání získaného difrakčního diagramu s tabelovanými hodnotami mezivinných krystalových vzdáleností. Jinými aplikacemi rentgenové

difraktometrie jsou: kvantitativní analýza směsí látek, zjištění velikostí krystalitů, parametrů elementární buňky apod.

Měření magnetické susceptibility

Možnosti využití teplotní závislosti magnetické susceptibility pro charakterizaci směsí látek byly rozebrány v disertační práci³². Pokud magnetické vlastnosti jednotlivých složek směsi splňují Curie-Weissův zákon, pak v oblasti nad Neélovými teplotami (směsi mohou být tvořeny látkami paramagnetickými a antiferromagnetickými) lze korigovanou molární magnetickou susceptibilitu směsi vyjádřit vztahem:

$$\chi_M(\text{směs}) = \sum x_i \cdot \chi_{M_i} \quad (\text{a})$$

$$\chi_{M_i} = \frac{C_i}{(T + \Theta_i)} \quad (\text{b})$$

Přístroj pro měření magnetické susceptibility umožňuje provádět měření v rozsahu teplot od -190 do 100°C . Dosažitelná hodnota intenzity magnetického pole představuje asi $5 \cdot 10^5 \text{ Am}^{-1}$, citlivost použitých vah je $0,1 \text{ mg}$. Na přístroji lze provádět měření specifické magnetické susceptibility s relativními odchylkami nepřesahujícími $2-3\%$, pokud je měřená veličina větší než $6 \cdot 10^{-8} \text{ kg}^{-1} \cdot \text{m}$.

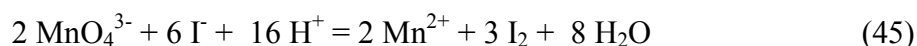
2.4 Důkaz a stanovení manganu v různých oxidačních stavech

Důkaz a stanovení manganu v různých vzorcích včetně burele, manganové taveniny nebo jejích výluhů, není problémem, pokud se jedná o stanovení celkové sumy prvku nebo je kov přítomen pouze v oxidačních stavech Mn^{IV} (jako MnO_2), Mn^{VI} a Mn^{VII} . Podstatně složitějším se tento úkol stává v okamžiku, kdy je ve vzorku navíc přítomen mangan v oxidačním stavu Mn^{V} , případně Mn^{IV} ve formě K_2MnO_3 . Tyto sloučeniny jsou totiž v roztocích velmi nestálé (podléhají disproportionaci) a je velmi obtížné stanovit je vedle manganu v jiných oxidačních stavech. Jedinou instrumentální metodou schopnou identifikovat v pevném vzorku mangan v různých oxidačních stavech je rentgenová difrakční analýza (RDA), její citlivost však umožňuje pouze semikvantitativní odhad obsahu dané složky s mezí detekce cca 10% hmotnostních. Jisté možnosti nabízí i Ramanova spektrometrie, pro kvantitativní analýzu jsou však ještě omezenější, nežli u RDA. Další instrumentální techniky jsou pro analýzy reálných vzorků nepoužitelné. V

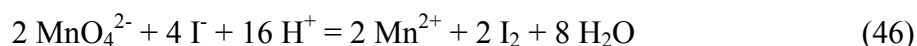
literatuře byla sice pro identifikaci pěti- či šestimocného manganu poměrně často používána metoda magnetické susceptibility, vždy se však jednalo o laboratorní vzorky neobsahující nečistoty, které při analýze ruší (Fe^{3+}). Pro potřeby provozní kontroly jsou tyto výše uvedené techniky navíc nedostupné.

2.4.1 Stanovení jodového čísla

Již po několik desetiletí je obsah manganu v různých oxidačních stavech posuzován podle množství tzv "aktivního kyslíku" (O_a) vztaženého na jednotkové látkové množství manganu. Odpovídá počtu molů jodu uvolnitelných jedním molem manganu obsaženého ve vzorku (odtud používaný termín "jodové číslo"). Např. pro čistý manganičnan platí:



a poměr O_a/Mn tedy činí 1.5. Pro manganan tento poměr činí analogicky 2.0:



Analýzami vzorku stanovený poměr $\text{O}_a/\text{Mn} = 1.7$ tedy značí, že obsahuje 60 % Mn^{V} a 40 % Mn^{VI} , ovšem za předpokladu, že ve vzorku není přítomen mangan v dalších oxidačních stavech. V tomto komplikovanějším případě lze obsah jednotlivých forem zjistit jen tehdy, podaří-li se stanovit obsah jedné, nebo dvou z nich (Mn je přítomen ve třech, resp. čtyřech oxidačních stavech).

2.4.2. Stanovení středního oxidačního čísla³⁴

Obtížím, do kterých se analytik dostane vyluhováním manganové taveniny vodnými roztoky KOH (disproporcionace manganičnanu v prostředí o koncentraci KOH nižší nežli 40 % a teplotě nad cca -10°C , malá rozpustnost mangananu za těchto podmínek) se lze vyhnout analýzami taveniny bez jejího předchozího rozpouštění. Přímou jodometrickou titrací vzorku lze totiž stanovit oxidační schopnosti sloučenin manganu v něm obsažených (vyjádřeno množstvím uvolněného jodu), přímou komplexometrickou titrací pak můžeme stanovit celkový obsah manganu v tavenině (včetně manganu

přítomného v původním burelu jako nečistota v oxidačním stavu Mn^{II}). Z takto získaných údajů vypočteme jodové číslo a s jeho znalosti i střední oxidační číslo.

2.4.3 Stanovení Mn^{IV} , Mn^V , Mn^{VI} v manganové tavenině³⁴

Tento úkol lze v podmínkách provozní laboratoře splnit jen velmi obtížně, snad jako jediná možnost se nabízí využití disproportionační reakce manganičnanu (1) probíhající v roztocích s koncentrací KOH nižší nežli 40 %. Vyluhováním taveniny roztokem KOH o koncentraci 40 až 50 % při teplotě pod $0^{\circ}C$ se z ní kvantitativně vymyje nerozložený manganičnan a část mangananu, následným promýváním 20 %-ním roztokem KOH při laboratorní teplotě se vyextrahuje zbylý manganan a v nerozpuštěném podílu se stanoví obsah MnO_2 . Další vyluhovací experiment se provede s 20 %-ním KOH, v němž se manganičnan při laboratorní teplotě kvantitativně rozloží (manganan je za těchto podmínek stabilní) a analýzami nerozpustného zbytku a extraktu se stanoví obsah mangananu a MnO_2 .

2.5 Potenciometrické metody v analytice manganu

2.5.1 Hodnoty redox potenciálů různých systémů manganu

Mangan se může vyskytovat v několika valenčních stupních, z nichž nejběžnější je mangan dvoj-, čtyř- a sedmimocný. Jednomocný se vyskytuje jen výjimečně, např. v komplexu $K_5[Mn(CN)_6]$. Podobně mangan trojmocný, má-li být stálý, musí být vázán komplexně a mangan šestimocný tvoří stálé sloučeniny jen v alkalickém prostředí.

Hodnoty redox potenciálů uváděné v literatuře pro jednotlivé valenční stupně jsou značně rozdílné. Je to způsobeno především experimentálními potížemi, protože různě mocné ionty navzájem reagují, vyšší se samovolně rozkládají a ve většině případů jsou hodnoty potenciálů velmi citlivé na změny pH. Nesnáze také způsobuje příprava dostatečně čistých výchozích produktů. V následujícím přehledu jsou proto uvedeny pouze hodnoty dnes pokládány za správné³⁸.

Tabulka V – Přehled redox potenciálů různých systémů manganu

Kyselé prostředí		Alkalické prostředí	
reakce	E°_{H} V	reakce	E°_{OH} V
$\text{Mn}^{3+} \rightarrow \text{Mn}^{2+}$	+1,51	$\text{Mn}(\text{OH})_3 \rightarrow \text{Mn}(\text{OH})_2$	+0,10
$[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{3-} \rightarrow [\text{Mn}(\text{CN})_6]^{4-}$	-0,22	—	—
$[\text{Mn}(\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7)_2]^{3-} \rightarrow [\text{Mn}(\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7)_2]^{2-}$	+1,15	—	—
$\text{MnO}_2 \rightarrow \text{Mn}^{2+}$	+1,23	$\text{MnO}_2 \rightarrow \text{Mn}(\text{OH})_2$	-0,05
$\text{MnO}_2 \rightarrow \text{Mn}^{3+}$	+0,95	$\text{MnO}_2 \rightarrow \text{Mn}(\text{OH})_3$	-0,20
$\text{MnO}_4^{2-} \rightarrow \text{MnO}_2$	+2,26	$\text{MnO}_4^{2-} \rightarrow \text{MnO}_2$	+0,60
$\text{MnO}_4^- \rightarrow \text{MnO}_2$	+1,695	$\text{MnO}_4^- \rightarrow \text{MnO}_2$	+0,588
$\text{MnO}_4^- \rightarrow \text{MnO}_4^{2-}$	+0,564	$\text{MnO}_4^- \rightarrow \text{MnO}_4^{2-}$	+0,564
$\text{MnO}_4^- \rightarrow \text{Mn}^{2+}$	+1,51	$3 \text{MnO}_4^- \rightarrow \text{Mn}_3\text{O}_4$	+0,55

2.5.2 Druhy elektrod

Kovový vodič (elektroda) ponořený do roztoku elektrolytu tvoří systém, který se nazývá poločlánek nebo též elektroda. Na fázovém rozhraní elektroda – elektrodový roztok vzniká potenciálový rozdíl, který se nazývá potenciál elektrody. Aby bylo možné měřit jeho hodnotu, spojí se s druhým poločlánkem v elektrický článek. Rozdíl potenciálů obou elektrod je pak elektromotorická síla neboli napětí článku, které lze snadno měřit. Metody založené na měření potenciálového rozdílu mezi indikační elektrodou (její potenciál je dán koncentrací některého z iontů elektrolytu, do něž je ponořen) a elektrodou srovnávací (jejíž potenciál je konstantní). Tyto metody lze rozdělit na přímé (např. měření pH, koncentrace Ag^+ , Cl^- a jiné) a nepřímé (potenciometrické titrace)

2.5.2.1 Referentní elektrody

Kalomelová elektroda

Jednou z nejlepších a nejčastěji používaných srovnávacích elektrod je elektroda kalomelová. Patří mezi elektrody 2. druhu, u kterých je potenciál řízen koncentrací aniontu, s kterým kationty elektrody tvoří nerozpustnou sloučeninu.

Je tvořena rtuťovou elektrodou v roztoku chloridu o známé koncentraci nasyceném chloridem rtuťným (kalomelem). Chlorid musí být přítomen v dostatečném množství v pevné formě, aby jím byl roztok nasycen i při změnách teploty. Podle koncentrace chloridu se rozeznává několik typů kalomelových elektrod.

Argentochloridová elektroda

Tato elektroda má potenciál velmi stálý a uplatňuje se často nejen při titracích, ale i při různých potenciometrických měřeních, kdy jí lze s výhodou použít pro články bez převodu.

Argentochloridová elektroda je tvořena stříbrným drátkem nebo plíškem pokrytým chloridem stříbrným; elektrolytem je roztok alkalického chloridu nebo kyseliny chlorovodíkové. Protože stříbro se poměrně obtížně zatavuje do skla, používá se drátkových nebo plíškových platinových elektrod, které se postříbřují. Chloridem stříbrným lze elektrody pokrývat elektrolyticky, nebo termicky; elektrolytický způsob se však volí častěji, protože je rychlejší a dává spolehlivější výsledky.

2.5.2.2 Indikační elektrody

Indikační elektrody, které jsou tvořeny, až na několik výjimek, kovy (uhlíková a některé membránové elektrody), je možno připravit velmi rozmanitým způsobem. Nejjednodušší je ponořit jeden konec drátku či úzkého plíšku z příslušného kovu do roztoku a druhý konec připojit přímo k potenciometru. Protože kovy ponořené do roztoku se současně stýkají se vzduchem, fungují proto též více méně jako kyslíkové elektrody a reagují nejen na změny koncentrace titrovaného iontu, ale i na změny pH, ke kterým dochází v mnoha případech. Proto je vhodnější opatřit kovové elektrody ochranným pláštěm. Nejčastěji to bývají skleněné trubice, do kterých se drátky či plíšky zatavují, anebo když to není možné upevňují vhodným resistantním tmelem. K zatavení do skla se nejlépe hodí platina, a proto se často užívá elektrod, u kterých platina tvoří podložku, na kterou se pak vylučuje vlastní elektrodový kov (Au, Ag, Hg, Sb, aj.).

2.5.2.3 Oxidačně redukční elektrody

Tyto elektrody, zkráceně nazývané redox elektrody, jsou tvořeny indiferentním kovem ponořeným do roztoku, který obsahuje oxydovanou i redukovanou formu téhož iontu. Velikost potenciálu záleží na poměru aktivit obou forem a pro elektrodovou reakci



má potenciál hodnotu

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{ox}}}{a_{\text{Red}}} \quad (48)$$

Jsou-li aktivity obou zúčastněných iontů jednotkové, rovná se potenciál elektrody standardnímu potenciálu E^0 . Elektroda z indiferentního kovu, např. platinová nebo zlatá, slouží pouze k reversibilní výměně elektronů a vlastní elektrodové reakce se nesmí účastnit. První odvození redox potenciálu pochází od PETERSE z roku 1898, a rovnice nese proto jeho jméno. Účastní-li se reakce další látky, v potenciometrii to bývají nejčastěji vodíkové nebo hydroxylové ionty, je potenciál ovlivněn i jejich aktivitou.

2.5.3 Nernstova - Petersova rovnice

V elektrochemické rovnováze probíhá reakce na elektrodě v obou směrech stejnou rychlostí, tj. proudové hustoty katodické a anodické reakce jsou stejné a jsou rovny výměnné proudové hustotě j_0 :

$$j_0 = |j_{\text{anod}}| = |j_{\text{katod}}| \quad (49)$$

Fázovým rozhraním tedy neteče žádný proud. Napětí článku při takové elektrochemické rovnováze se označuje jako rovnovážné a jeho hodnota závisí na povaze elektrody a na aktivitách resp. koncentracích složek, jež se účastní elektrodové reakce. Závislost je popsána Nernst - Petersovou rovnicí.

Pro uvedenou reakci



má Nernstova rovnice tvar

$$\Delta\varphi = \Delta\varphi^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{ox}} a_B^b}{a_{\text{Red}} a_C^c} \quad (51)$$

kde $\Delta\phi$ je rovnovážný vnitřní potenciál elektrody, $\Delta\phi^0$ - standardní vnitřní potenciál, R - plynová konstanta ($8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$), T - termodynamická teplota, F - Faradayova konstanta, a n - počet vyměněných elektronů. $\Delta\phi$ není samo o sobě měřitelné. Měřit lze pouze rozdíly vnitřních potenciálů dvou elektrod (poločlánků), které vytvářejí elektrochemický člunek. Zvolíme-li jednu z elektrod za srovnávací a položíme-li její vnitřní potenciál na základě konvence rovný nule, je naměřené napětí takového člunku rovno relativní hodnotě potenciálu druhé elektrody. Jako taková srovnávací (referentní) elektroda byla vybrána standardní vodíková elektroda (SVE).

2.5.4 Potenciometrická titrace

Přestože iontově selektivní elektrody značně rozšířily možnosti přímého měření koncentrace některých iontů, je jejich upotřebení mnohdy omezeno různými vlivy. V takových případech se výhodně uplatňují potenciometrické titrace, které patří mezi nejrozšířenější elektrometrické metody a u nichž se podle změn potenciálu indikační elektrody zjišťuje dosažení bodu ekvivalence. Vedle objektivnosti a velké přesnosti mají potenciometrické titrace i tu výhodu, že u nich nevadí, jsou-li roztoky zabarvené nebo zakalené.

Průběh titrací je u neutralizačních (acidobazických), srážecích i oxidačně-redukčních metod podobný a příslušné křivky, znázorňující změny potenciálu v závislosti na množství přidaného činidla, mají charakteristický esovitý průběh. Vedle svých praktických výhod jsou potenciometrické metody významné též proto, že umožňují hlouběji proniknout do reakčního mechanismu a stanovit přesně řadu důležitých konstant.

Při potenciometrických titracích podobně jako u ostatních odměrných metod je velmi důležité přesně zachytit konečný bod, který se má co nejlépe shodovat s ekvivalenčním nebo teoretickým konečným bodem, kdy titrovaná látka a činidlo jsou ve stechiometrickém poměru. Polohu konečného bodu lze zjistit graficky, početně nebo experimentálně vhodnou úpravou potenciometrické aparatury.

2.5.5 Přímá potenciometrie

U mnoha elektrometrických metod je možné zjišťovat koncentraci látek buď přímým měřením příslušné elektrické veličiny, nebo nepřímo titrací vhodným činidlem. U potenciometrie byla takováto přímá měření donedávna omezena pouze na stanovení pH, koncentrace chloridových nebo stříbrných iontů argentchloridovou elektrodou a několik málo dalších případů. Hlavním důvodem byl nedostatek vhodných elektrod, jejichž potenciál by odpovídal koncentraci v dostatečně širokých mezích. Během posledních let však bylo navrženo několik nových typů elektrod, především membránových, které dovolují přímé měření aktivity četných iontů, a lze očekávat, že na podobných principech budou navrženy další elektrody i pro ionty, které tímto způsobem zatím nebylo možno stanovit.

2.5.6 Potenciometrická stanovení manganu

Metoda přímé potencoimetrie nebyla dosud při stanovení manganu zřejmě použita. V prostudované odborné literatuře^{40,41,42} o ní nebyla nalezena zmínka. Za to potenciometrické titrace jsou v těchto případech značně rozsáhlé. Nejčastěji se jedná o metody, při nichž je mangan v oxidačním stavu dva titrován vhodným oxidovadlem na Mn^{III+} nebo Mn^{IV+} . Nejčastěji se pro tento účel používá odměrný roztok manganistanu draselného, v neutrálním prostředí a za přítomnosti difosforečnanu se Mn^{II+} oxiduje⁴⁰ na Mn^{III+} . Jiným vhodným činidlem je dichroman draselný, v prostředí kyseliny fosforečné⁴³ nebo fluoridů⁴⁴. Tato metoda byla použita jak ke stanovení malých (~ 0.1%) tak vysokých (90 – 95%) obsahů manganu. Místo článku s kalomelovou srovnávací elektrodou byl doporučen bimetalický systém elektrod Pt – W.⁴⁴ Jinou možností je oxidace Mn^{II+} na Mn^{III+} např. roztoky $KBrO_3$ nebo vroucí směsí $HClO_4$ a H_3PO_4 (1:1) a následující reduktometrická titrace⁴⁰ solemi Fe^{II+} , Ca^{II+} , Ti^{III+} , či Cr^{III+} . Komplex Mn^{II+} s trietanol amínem lze v alkalickém prostředí oxidovat např. $K_3[Fe(CN)_6]$, PbO_2 nebo H_2O_2 na Mn^{IV+} , který se pak titruje trietanolamínovým roztokem Mohrovy soli se systémem elektrod Pt – nasycená kalomelová elektroda. Na titrační křivce jsou patrné dva skoky, odpovídající redukcí⁴⁵ na Mn^{III+} a Mn^{II+} . Dobré výsledky poskytuje metoda založená na oxidaci komplexu Mn^{II+} s mannitem roztokem $K_3[Fe(CN)_6]$ v alkalickém prostředí⁴⁶. První potenciálový skok odpovídá oxidaci Mn^{II+} na Mn^{VII+} , druhý Mn^{III+} na Mn^{IV+} .

Jiným přístupem stanovení Mn je oxidace Mn^{II+} na Mn^{VII+} např. roztokem $NaBiO_3$ s následující titrací roztokem Mohrovy soli.⁴⁷ Využit lze též potenciometrickou titrací nanbytku komplexonu 3 přidaného k roztoku Mn^{II+} odměrným roztokem vápníku.⁴⁸ Byla též navržena alkalimetriská metoda založená na titraci vodíkových iontů uvolněných

reakcí Mn^{II+} s 8-oxichinolinem. Bod ekvivalence byl vyhodnocen z neutralizační potenciometrické titrační křivky.

3. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

3.1 Přístroje a zařízení

Ultrazvuková lázeň UC 002 BM 1 (Tesla Vráble)

V tomto přístroji energie ultrazvukových frekvencí dodávaná do elektroakustického měniče rozkmitává částice média, kterým je naplněna vana. Přeměna energie je založena na piezoelektrickém jevu. Přístroj byl použit k přípravě a homogenizaci roztoků.

PH - metr OP- 211 / 1 (Radelkis, Maďarsko)

Digitální přístroj umožňuje provádět měření pH i napětí v mV. S přístrojem byla používána Pt elektroda firmy Radelkis OP - 0612 P a argentschloridovou srovnávací elektroda OP 0820 P od téže firmy.

Elektromagnetická míchačka MM 1 (Laboratorní přístroje Praha)

Elektromagnetická míchačka OP-912/3 (Radelkis, Maďarsko)

Muflová pec typ 120 (Elektrobád Frankenhausem, SRN)

Analytické váhy Wa 33 (Zaklady mechaniky precyznej, Polsko)

Předvážky SPO 51 (Sartorius)

Termostat (WEB MLW Prüfgerate – SRN)

3.2 Použité chemikálie, činidla a roztoky

Manganan draselný, K_2MnO_4 , tzv. manganová tavenina

(Spolek pro chemickou a hutní výrobu, a.s., Ústí nad Labem)

Manganistan draselný p.a., $KMnO_4$	(Lachema Brno)
Hydroxid draselný p.a., KOH 20 % – 50 %-ní vodné roztoky	(Lachema Brno)
Kyselina sírová p.a., H_2SO_4 20%-ní roztok	(Lachema Neratovice)
Jodid draselný čistý, KI	(Lachema Brno)
Thiosíran sodný p.a., $Na_2S_2O_3 \cdot 5 H_2O$ 0,1 M a nasycený roztok	(Lachema Brno)
Škrob p.a., $(C_6H_{10}O_5)_n$ 0,5%-ní roztok	(Lachema Brno)
Jodičnan draselný p.a., KIO_3 0,1 M roztok	(Lachema Brno)
Kyselina salicylová p.a., $C_7H_6O_3$	(Lachema Brno)
Chlorid barnatý p.a., $BaCl_2$ 12,5%-ní roztok	(Lachema Brno)
Kyselina chlorovodíková p.a., HCl 2 M roztok	(Lachema Neratovice)
Chelaton 3 p.a., $C_{10}H_{14}O_8N_2Na_2 \cdot 2 H_2O$ 0,05 M roztok	(Lachema Brno)
Kyselina šťavelová čistá, $C_2H_2O_4 \cdot 2 H_2O$	(Lachema Brno)
Thymolftalexon, $C_{38}H_{14}O_{12}N_2$ směs s KNO_3 v poměru 1:100	(Lachema Brno)
Triethanolamin, $C_6H_{15}NO_3$ 10%-ní (obj) roztok	(Lachema Brno)
Amoniak p.a., NH_4OH	(Azotowe Tarnów)

Chlorid amonný p.a., NH_4Cl	(Lachema Brno)
Fluorid amonný p.a, NH_4F	(Lachema Brno)
Hydroxylamin hydrochlorid p.a., $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$	(Lachema Brno)
Uhličitan manganatý p.a, MnCO_3	(Lachema Brno)
Uhličitan draselný p.a, KCO_3	(MERCK)
Síran sodný bezvodý čistý, Na_2SO_4	(Lachema Brno)
Dusík, 99,9999, N_2	(Linde)
CO_2 , pevný	(Synthezia)
Fenolftalein, 0,1% roztok v ethanolu	(Lachema Brno)
Metyloranž , 0,04% roztok ve vodě	(Polskie odczynniki chemiczne Glivice)

3.3 Pracovní postupy

3.3.1 Příprava roztoků

20%-ní roztok H_2SO_4

126,7 ml 98%-ní kyseliny sírové bylo po malých dávkách a za míchání převedeno do odměrné baňky na 1000 ml, ve které bylo předloženo asi 700 ml destilované vody. Roztok se nechal zchladnout a byl doplněn destilovanou vodou na celkový objem 1000 ml.

0,5%-ní roztok škrobu

0,5 g škrobu a jedna lžička kyseliny salicylové bylo rozpuštěno v 5 ml studené vody, směs se pomalu za míchání převedla do 100 ml vroucí destilované vody a 2-3 minuty povařila. Poté byl roztok za horka filtrován přes skládaný filtr do odměrné baňky 100 ml.

0,1 M roztok KIO₃

5,3499 g KIO₃ (naváženo na 0,0001 g) bylo rozpuštěno v minimálním objemu destilované vody. Roztok byl kvantitativně převeden do odměrné baňky 250 ml a doplněn destilovanou vodou po rysku.

0,1 M roztok Na₂S₂O₃

24,82 g Na₂S₂O₃ · 5 H₂O bylo rozpuštěno v 800 ml destilované vody zbavené oxidu uhličitého, za současného přidání 0,5 g uhličitanu sodného. Roztok byl kvantitativně převeden do odměrné baňky 1000 ml a doplněn destilovanou vodou po rysku. Ke stanovení faktoru 0,1 M Na₂S₂O₃ byl použit odměrný roztok 0,1 M KIO₃:

Do titrační baňky 100 ml bylo odpipetováno 10 ml 0,1 M roztoku KIO₃ a přidáno 0,5 g KI. Roztok byl okyselen 5 ml kyseliny sírové zředěné 1:5. Roztok zbarvený hnědě vlivem vyloučeného jódu byl zředěn 40 ml destilované vody a titrován 0,1 M thiosíranem sodným do žlutého zbarvení. Na závěr byly přidány 2 ml škrobového roztoku a modrý roztok se dotitroval do bezbarvého roztoku.

50%-ní roztok KOH

500 g KOH bylo rozpuštěno v 500 ml destilované vody, roztok byl uchováván v polyethylenové lahvi.

20%-ní roztok KOH

200 g KOH bylo rozpuštěno v 800 ml destilované vody, roztok byl uchováván v polyethylenové lahvi.

12,5%-ní roztok chloridu barnatého

125 g chloridu barnatého dihydrátu bylo rozpuštěno v 875 ml destilované vody a promícháno.

0,02 M roztok Pb(NO₃)₂

Do odměrné baňky o objemu 100 ml byla kvantitativně převedena navážka dusičnanu olovnatého 0,6624 g (s přesností na 0,0001 g) V baňce bylo předloženo asi 50 ml redestilované vody okyselených několika kapkami koncentrované kyseliny dusičné. Po rozpuštění a ochlazení na laboratorní teplotu byl objem roztoku doplněn po rysku redestilovanou vodou.

0,05 M roztok chelatonu 3

Navážka 18,62 g chelatonu 3 byla převedena do odměrné baňky 1000 ml, ve které bylo předloženo asi 300 ml destilované vody a po rozpuštění byl obsah doplněn na 1 l. Ke standardizaci tohoto odměrného roztoku byl použit 0,02 mol/l $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$.

Do titrační baňky o objemu 100 ml bylo pipetou převedeno 10 ml základního roztoku dusičnanu olovnatého, přidáno pár kapek indikátoru xylenolové oranže a urotropin do červeného zbarvení směsi. Obsah baňky byl titrován odměrným roztokem chelatonu 3 a bod ekvivalence nastal v okamžiku změny zbarvení roztoku z fialové na světle žlutou.

Amoniakální tlumivý roztok

Roztok o pH 9,5 - 10 byl připraven rozpuštěním 54 g chloridu amonného ve 200 ml destilované vody, přidáním 350 ml amoniaku o koncentraci 25% a doplněn v odměrné baňce destilovanou vodou na 1000 ml.

10%-ní (obj.) roztok triethanolaminu

V odměrné baňce 100 ml bylo destilovanou vodou zředěno a doplněno po rysku 10 ml triethanolaminu.

20 %-ní roztok fluoridu amonného

20 g fluoridu amonného bylo rozpuštěno v 80 ml destilované vody, roztok byl uchováván v polyethylenové lahvi.

20 %-ní roztok hydroxylamin hydrochloridu

20 g hydroxylaminu hydrochloridu bylo rozpuštěno v 80 ml destilované vody, roztok byl uchováván v polyethylenové lahvi.

Roztok A

48g K_2CO_3 a 130g KOH bylo rozpuštěno ve vodě a v odměrné baňce doplněno na 1l.

3.3.2 Příprava a analýza taveniny K_3MnO_4

Tavenina byla připravena tavením 16,58g K_2CO_3 s 9,19 g MnCO_3 při 800°C. Doba tavení byla proměnná a činila 8, 16, 24, 48, 60 a 72 hodin. Do muflové pece byl přiváděn vzduch, který byl sušen pomocí koncentrované kyseliny sírové. Dále byl sledován vliv způsobu chlazení taveniny na obsah K_3MnO_4 v produktu. Byla použita tři chladicí média. Vzduch, suchý led a dusík. Chlazení vzduchem

probíhalo v exikátoru s náplní sušidla. V případě chlazení dusíkem byl také použit exikátor, který byl plněn dusíkem. Při použití suchého ledu byla tavenina na vzduchu vložena do rozdrčené této látky.

Jodometrická titrace

Do titrační baňky 250 ml se odváží 0.1 g vzorku (u KMnO_4 cca 0.07 g), přidá se 30 ml vody, 10 ml 20 %-ní kyseliny sírové a přibližně 2 g jodidu draselného. Po rozpuštění pevného podílu v promíchávaném roztoku se uvolněný jod titruje 0.1 mol/l roztokem thiosíranu sodného do světle žlutého zbarvení. Poté se přidají asi 2 ml 0.5 %-ního škrobového roztoku a roztok se dotitruje do vymizení modrého zbarvení. Ze spotřeby odměrného roztoku se podle vztahu (55) vypočítá hodnota $n(\text{I}_2)$: což je počet molů I_2 odpovídající 1g vzorku. A_1 , c_1 spotřeba a koncentrace odměrného roztoku thiosíranu a m navážka vzorku v gramech.

$$n(\text{I}_2) = \frac{A_1 \cdot c_1}{2000 \cdot m} \quad (55)$$

Chelatometrická titrace

Postup A: K roztoku, v němž byla provedena jodometrická titrace se přidá 5 ml 10 %-ního (obj.) vodného roztoku triethanolaminu (maskování železa a hliníku), 20 ml amonného pufru o $\text{pH} = 9.5-10$. Rušivý vliv vápníku a hořčíku se potlačí přidávkem 5 ml 20 %-ního fluoridu amonného, redukční prostředí potřebné pro stínění železa a hliníku se vytvoří přidáním několika krystalků hydroxylamin hydrochloridu nebo 5 ml 20 %-ního roztoku této látky. pH papírkem se ověří, zda je dosaženo žádoucí hodnoty $\text{pH} = 9 - 10$, pokud je třeba, přidá se dalších 5 ml pufru. Do takto připraveného roztoku se přidá cca 50 mg indikátorové směsi thymolftalexon - KCl (1:100) a roztok se titruje 0.05 mol/l komplexonem 3 do vymizení modrého zbarvení.

Postup B: Do titrační baňky 250 ml se odváží 0.1 g vzorku, přidá 30 ml vody, 20 ml 20 %-ní kyseliny sírové, 0.5 g kyseliny šřavelové a směs se zahřeje k varu, do odbarvení a vyčiření. Po ochlazení se roztok upraví a titruje stejným způsobem jako v postupu A. Spotřeby odměrného roztoku stanovené postupem A či B se dosadí do vztahu (56) a vypočítá se hodnota $n(\text{Mn})$: což je počet molů Mn připadajících na 1g vzorku.

$$n(\text{Mn}) = \frac{A_2 \cdot c_2}{1000 \cdot m} \quad (56)$$

Význam symbolů je shodný jako ve vztahu (55).

Stanovení $w_1(\text{MnO}_2)$

Do kádinky 150 ml se naváží přibližně 1 g jemně rozetřené taveniny, přelije se 30 ml 50 %-ního KOH vychlazeného na teplotu -10 až -15 °C, směs se důkladně rozmíchá a ponechá 15 minut stát v mrazicím boxu při teplotě pod -10 °C. Společně s ní se na tuto dobu do něho vloží odsávací baňka 250 ml, suchý filtrační kelímek se skleněnou fritou S3 a 50 %-ní roztok KOH. Poté se rychle sestaví filtrační aparatura a připojí se ke zdroji vakua, suspenze se ostře odsaje a zbytek na fritě promyje pěti 10 ml dávkami vychlazeného 50 %-ního KOH, kterými se předtím vymyla i kádinka po suspenzi. Nerozpuštěný podíl se pak promývá 10 ml dávkami 20 %-ního KOH až do odbarvení odsávaného výluhu. K oxidu manganičitému na fritě se přidají asi 2 g jodidu draselného a 10 ml 20 %-ní H_2SO_4 , směs se důkladně rozetře skleněnou tyčinkou a ponechá asi 5 minut reagovat. Poté se vzniklý roztok odsaje pod mírným vakuem a fritu promyje pěti 10 ml dávkami vody. Po důkladném odsátí kapaliny z filtru se vakuum odstaví a roztok v odsávačce ihned titruje odměrným roztokem thiosíranu sodného o koncentraci 0.1 mol/l do světle žlutého zbarvení. Po přidání 2 ml 0.5 % škrobového roztoku se dotitruje do vymizení modrého zbarvení. Hmotnostní zlomek nezreagovaného oxidu manganičitého $w_1(\text{MnO}_2)$ v % hmotnostních se vypočítá podle vztahu:

$$w_1(\text{MnO}_2) = \frac{A_1 \cdot c_1 \cdot 86.94}{2000 \cdot m} \cdot 100 \quad (57)$$

kde 86.94 je molekulová hmotnost MnO_2 , Význam symbolů je shodný jako ve vztahu (55).

Stanovení $w(\text{MnO}_2)$ a $w(\text{K}_2\text{MnO}_4)$

1 g taveniny se v kádince 150 ml míchá 60 minut při laboratorní teplotě s 50 ml 20 %-ního KOH, poté se suspenze vnese na filtrační kelímek se skleněnou fritou S3, roztok se odsaje a zbytek na filtru promývá 10 ml dávkami 20 %-ního KOH tak dlouho, dokud není odsávaný výluh bezbarvý. Promývacím roztokem KOH se kvantitativně vypláchne i kádinka po suspenzi a kapalina se přefiltruje. Objem filtrátu se v odsávací baňce doplní 20

%-ním KOH na 100 ml, obsah se promíchá a do titrační baňky 250 ml se z něho odpipetuje 10 ml. Přidá se 20 ml 20 %-ní H₂SO₄, 2 g KJ, asi 30 ml vody a vyloučený jod se titruje 0,1 mol/l thiosíranem sodným do světle žlutého zbarvení. Po přidání 2 ml 0.5 %-ního škrobového roztoku se dotitruje do vymizení modrého zbarvení. Hmotnostní zlomek mangananu draselného vzniklého oxidací burele a rozkladem manganičnanu během vyluhování taveniny 20 %-ním KOH se vypočítá podle vztahu:

$$w(K_2MnO_4) = \frac{A_1 \cdot c_1 \cdot 197.13 \cdot f_z}{2000 \cdot 2 \cdot m} \cdot 100 \quad (58)$$

kde 197.13 je molekulová hmotnost mangananu draselného a f_z zředovací faktor (pro použitý postup má hodnotu 10). Ostatní symboly viz vztah (55). Hmotnostní zlomek je vyjádřen v %.

K nerozpuštěnému zbytku na fritě se přidají 2g KJ, 10 ml 20 %-ní H₂SO₄, směs se důkladně rozetře skleněnou tyčinkou a ponechá asi 5 minut reagovat. Poté se vzniklý roztok odsaje a fritu promyje po malých dávkách 50 ml vody. Po odsátí kapaliny z filtru se roztok v odsávačce ihned titruje 0.1 mol/l roztokem thiosíranu sodného do světle žlutého zbarvení. Po přidání 2 ml 0.5 %-ního škrobového roztoku se dotitruje do vymizení modrého zbarvení. Hmotnostní zlomek v % hmotnostních oxidu manganického nezreagovaného a vzniklého rozkladem manganičnanu draselného během loužení taveniny v 20 %-ním KOH $w(MnO_2)$ se vypočítá podle vztahu:

$$w(MnO_2) = \frac{A_1 \cdot c_1 \cdot 86.94}{2000 \cdot m} \cdot 100 \quad (59)$$

kde je význam symbolů stejný jako u vztahu (55).

3.3.3 Příprava standardu K₂MnO₄ a jeho analýza

10g manganistanu draselného bylo smícháno s 30 g hydroxidu draselného a s 50ml vody a vloženo do otevřené 250 ml Erlenmeyerovi baňky. Takto vzniklý roztok se vařil tak dlouho (cca 20 min) až fialová barva přešla na zelenou. Poté se nádoba s roztokem prudce ochladila v ledu a přes fritu S3 se odsály vyloučené krystaly. Krystaly na fritě se promyly 20% KOH a sušily v exikátoru nad P₂O₅.

Příprava zásobního roztoku standardu

Byly naváženy 2 g standardu a navážka byla pomocí 20 % promývacího roztoku KOH kvantitativně převedena na filtrační kelímek s fritou S3, který byl nasazen na odsávačku o objemu 250 ml. Odsávačka byla připojena ke zdroji vakua a ze vzorku bylo malými dávkami (asi 10 ml) téhož promývacího roztoku vymýváno KMnO_4 a K_2MnO_4 tak dlouho, až byl výluh odsávaný z frity bezbarvý. Obsah odsávačky byl pak pomocí promývacího roztoku kvantitativně převeden do odměrné baňky na 250 ml, doplněn tímž roztokem po značku a protřepán. Zůstatek na fritě byl ponechán pro stanovení obsahu oxidu manganičitého.

Stanovení sumy obsahů mangananu a manganistanu draselného

Do titrační baňky na 250 ml bylo pipetou převedeno 25 ml zásobního roztoku, přidáno 20 ml 20% roztoku H_2SO_4 , asi 2 g KI a uvolněný jod byl ihned titrován odměrným roztokem thiosíranu sodného do světle žlutého zbarvení. Pak byly přidány asi 2 ml škrobového roztoku a pokračováno v titraci z modrého zbarvení do odbarvení zkoušeného roztoku.

Stanovení sumy obsahu manganistanu draselného

Do odměrné baňky na 250 ml bylo předloženo 25 ml roztoku BaCl_2 . K předloze bylo pipetou odměřeno 50 ml zásobního roztoku, doplněno destilovanou vodou po značku a protřepáno. Vzniklá sraženina BaMnO_4 byla nechána 2-3 hodiny v klidu k usazení.

Pak bylo odpipetováno 25 ml vyčeřeného roztoku do titrační baňky na 250 ml, přidáno 20 ml 20% roztoku H_2SO_4 , asi 1 g Na_2SO_4 (vysrážení nadbytku Ba^{2+}), asi 2 g KI a asi 2 ml škrobového roztoku. Uvolněný jod byl titrován odměrným roztokem thiosíranu sodného do odbarvení zkoušeného roztoku.

Stanovení obsahu oxidu manganičitého

Filtrační kelímek s nerozpustným zbytkem byl nasazen na odsávačku o objemu 250 ml. Ke zbytku na fritě byly přidány asi 2 g KI a 10 ml 20 % roztoku H_2SO_4 . Vzniklá směs byla pomocí tyčinky důkladně rozetřena a nechána za občasných míchání asi 5 min reagovat. Pak byl obsah filtračního kelímku odsán mírným vakuem do odsávačky a fritu byla po malých dávkách promývána destilovanou vodou (celkový objem vody max. 50 ml). Po důkladném odsátí bylo vakuum odstaveno, filtrační kelímek byl sejmut z odsávačky a získaný filtrát ihned titrován odměrným roztokem $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ do světle žlutého zbarvení. Pak byly přidány asi 2 ml škrobového roztoku a pokračovalo se v titraci z modrého zbarvení do odbarvení zkoušeného roztoku.

Stanovení obsahu KOH

Byly naváženy 2g standardu mangananu a navážka se kvantitativně přepláchl malým množstvím vody do odměrné baňky 250 ml. Přídavkem 15 ml nasyceného roztoku thiosíranu sodného byl manganan draselný kvantitativně zredukován za vniku hnědé sraženiny MnO_2 . Obsah odměrné baňky byl doplněn po risku, protřepal se a zfiltraval přes skládaný filtr (ekvivalent "černá páska") v rychlonálevce. První podíl filtrátu byl vylit a z dalšího podílu se pipetou převedlo 25 ml do titrační baňky 250ml, přidalo se 5 kapek roztoku fenolftaleinu a titrovalo se odměrným roztokem kyseliny chlorovodíkové do odbarvení zkoušeného roztoku.

Stanovení obsahu K_2CO_3

K roztoku, ve kterém se provedlo stanovení obsahu KOH, se přidaly 3 kapky roztoku metyloranže a titroval se do změny zbarvení ze žluté do cibulové.

3.3.4 Potenciometrická měření roztoků KMnO_4 a K_2MnO_4

3.3.4.1 Přímá potenciometrie

Do odměrné baňky 100 ml bylo naváženo stanovené množství K_2MnO_4 a KMnO_4 a přidán roztok KOH a K_2CO_3 (130 g KOH a 48 g K_2CO_3 rozpuštěno v destilované vodě na objem 1000ml). Po rozpuštění solí byl objem doplněn stejným roztokem na 100 ml. Poté byl takto připravený vzorek přelit do kádinky 150 ml, byly do něho zasunuty platinová a argentochloridová elektroda a za míchání změřeno napětí tohoto článku.

V případě měření zředěných roztoků K_2MnO_4 a KMnO_4 byl základní roztok těchto solí (viz.výše) příslušně ředěn roztokem K_2CO_3 a KOH.

Při měření napětí článku při zvýšených teplotách byla kádinka s měřeným roztokem vložena do vytemperovaného tarmostatu, byly do ní vsunuty obě elektrody a po dosažení požadované teploty byla odečtena hodnota napětí na milivoltmetru (pH metru).

Jestliže byly měřeny časové závislosti napětí článku, byla ve zvolených intervalech zaznamenávány hodnoty napětí.

3.3.4.2 Analýza roztoků K_2MnO_4 a KMnO_4

Z analyzovaného roztoku bylo odpipetováno 5 ml a dále bylo postupováno postupy popsány v kap. 3.3.3. a byl stanoven obsah K_2MnO_4 a KMnO_4 .

4. DISKUSE

4.1 Příprava manganičnanu draselného

Jedním z úkolů diplomové práce bylo připravit manganičnan draselný pro účely ověření analytické metody jeho stanovení v tzv. manganové tavenině (surový K_2MnO_4) ze Spolku pro chemickou a hutní výrobu, a.s., Ústí nad Labem. V předchozí práci³⁴ byla pro přípravu této sloučeniny použita syntéza z oxidu manganického a hydroxidu draselného, dosažené výsledky byly však neuspokojivé (max. 19,08%). Proto byla ověřena možnost přípravy K_3MnO_4 z $MnCO_3$ a K_2CO_3 , která měla podle údajů v literatuře¹² vést k prakticky 100% produktu. Postup přípravy ve zmíněné práci však nebyl jednoznačně popsán, proto bylo za potřebí některé fáze syntézy (sušení vzduchu nezbytného pro oxidaci a způsob chlazení) ověřit na základě vlastních experimentů. Použité postupy jsou uvedeny v kap. 3.3.2. Analýzy produktu byly provedeny podle postupů použitých ve Spolku^{35,36} a v diplomové práci Ž. Mesíkové³⁹. Jsou popsány v kap. 3.3.2. Ve všech případech bylo k sušení vzduchu použito koncentrované kyseliny sírové v promívací baňce, kterou vzduch procházel průtokem cca 2,5 dm³/min. Aby bylo možné posoudit, po jaké reakční době je dosaženo maximální výtěžnosti produktu (v literatuře¹² je udána reakční doba – 60 hodin), byl sledován vliv doby přípravy v různých časových intervalech. (8 až 72 hodin). Výsledky všech těchto experimentů jsou uvedeny v tabulkách VI až XVI, výsledky jsou aritmetickým průměrem analýz tří podílů připraveného vzorku: časová náročnost syntéz, pracnost a značný počet analýz nedovolily provádět větší počet paralelních syntéz a zkoušek nezbytných pro důkladné matematicko – statistické shodnocení všech výsledků. Pro tento účel byla ověřena pouze reprodukovatelnost výsledků dosažených jmenovanými analytickými metodami u vybraných vzorků. Počty opakovaných analýz činily 3-5 experimentů. Symboly a zkratky použité v tabulkách jsou uvedeny v seznamu na začátku práce. V částech a tabulek VI – XVI jsou uvedeny výsledky stanovení středního oxidačního čísla O_s , v částech b údaje při stanovení mangananu a MnO_2 za podmínek, kdy v roztoku KOH dochází k disproportionaci K_3MnO_4 na tyto dvě sloučeniny a v částech c údaje získané analýzou produktu vyluhovaného v 50% KOH při $T = -10\text{ }^\circ\text{C}$.

4.1.1 Vliv způsobu chlazení na výtěžek K_3MnO_4

Výsledky analýz produktu připraveného osmihodinovou kalcinací při 800 °C a při průtoku vzduchu 2,5 dm³/min, při chlazení vzduchem, v atmosféře dusíku a v lázni se suchým ledem. (postupy viz.3.3.2) jsou uvedeny v tabulkách VI – VIII a na obrázku č.3.

Tabulka VI

Výsledky analýz taveniny K₃MnO₄ – chlazení vzduch

a) stanovení O_s

Veličina	Hodnota			\bar{x}
Navážka [g]	0,0963	0,1012	0,0909	
A(Na ₂ S ₂ O ₃) [ml]	10,5	11,15	10,05	
A(EDTA) [ml]	8,6	9,3	8,4	
N(I ₂)*1000	5,4424	5,4995	5,5187	
n(Mn)*1000	4,4375	4,5664	4,5918	
O _a	1,23	1,21	1,20	1,213
O _s	4,45	4,41	4,40	4,42

b) stanovení výluhu ve 20 % KOH

Veličina	Hodnota			\bar{x}
Navážka [g]	0,648	0,6248	0,648	
A ₁ (Na ₂ S ₂ O ₃) [ml]	3,2	3,125	3,275	
A ₂ (Na ₂ S ₂ O ₃) [ml]	32	31,4	31,9	
w (K ₂ MnO ₄) [%]	24,3	24,6	24,9	24,6
w (MnO ₂) [%]	21,4	21,8	21,4	21,5

c) analýza výluhu v 50 % KOH

Veličina	Hodnota			\bar{x}
Navážka [g]	0,511	0,5092	0,5199	

A(Na ₂ S ₂ O ₃) [ml]	20,25	20,8	20,9	
w ₁ (MnO ₂) [%]	17,2	17,7	17,3	17,4
w ₃ (MnO ₂) [%]	4,5	3,9	4,3	4,2
w ₂ (K ₃ MnO ₄) [%]	24,4	21,5	23,5	23,1
w ₃ (K ₂ MnO ₄) [%]	10,2	9,0	9,8	9,7
w ₂ (K ₂ MnO ₄) [%]	14,5	15,7	14,9	15,0

Tabulka VII

Výsledky analýz taveniny K₃MnO₄ – chlazení CO₂ (pevný)

a) stanovení O_s

Veličina	Hodnota			\bar{x}
Navážka [g]	0,0994	0,1033	0,1075	
A(Na ₂ S ₂ O ₃) [ml]	11,25	11,95	12,3	
A(EDTA) [ml]	8,95	9,8	9,95	
N(I ₂)*1000	5,6493	5,7743	5,7112	
n(Mn)*1000	4,4741	4,7141	4,5992	
O _a	1,26	1,22	1,24	1,24
O _s	4,53	4,45	4,48	4,5

b) stanovení výluhu ve 20 % KOH

Veličina	Hodnota			\bar{x}
Navážka [g]	0,5321	0,469	0,5132	
A ₁ (Na ₂ S ₂ O ₃) [ml]	3,3	3,05	3,1	
A ₂ (Na ₂ S ₂ O ₃) [ml]	23,4	21,2	22,55	
w (K ₂ MnO ₄) [%]	30,5	32,0	29,7	30,7
w (MnO ₂) [%]	19,1	19,6	19,1	19,3

c) analýza výluhu v 50 % KOH

Veličina	Hodnota			\bar{x}
Navážka [g]	0,5177	0,5843	0,5802	
A(Na ₂ S ₂ O ₃) [ml]	17,15	19,4	19,3	

$w_1(\text{MnO}_2)$ [%]	14,4	14,4	14,5	14,4
$w_3(\text{MnO}_2)$ [%]	5,1	5,0	4,9	5,0
$w_2(\text{K}_3\text{MnO}_4)$ [%]	27,6	27,4	26,8	27,3
$w_3(\text{K}_2\text{MnO}_4)$ [%]	11,5	11,4	11,2	11,4
$w_2(\text{K}_2\text{MnO}_4)$ [%]	19,7	19,8	20,1	19,9

Tabulka VIII

Výsledky analýz taveniny K_3MnO_4 – chlazení dusíkem

a) stanovení O_s

Veličina	Hodnota			\bar{x}
Navážka [g]	0,1109	0,0903	0,1099	
$A(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$ [ml]	13,15	10,75	13,05	
$A(\text{EDTA})$ [ml]	10,5	8,5	10,4	
$N(\text{I}_2) \cdot 1000$	5,9187	5,9456	5,9271	
$n(\text{Mn}) \cdot 1000$	4,7046	4,6799	4,7022	
O_a	1,26	1,27	1,26	1,263
O_s	4,52	4,54	4,52	4,53

b) stanovení výluhu ve 20 % KOH

Veličina	Hodnota			\bar{x}
Navážka [g]	0,5434	0,5375	0,5404	
$A_1(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$ [ml]	2,9	2,65	2,75	
$A_2(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$ [ml]	27,3	27,1	27,15	
$w(\text{K}_2\text{MnO}_4)$ [%]	26,3	24,3	25,0	25,2
$w(\text{MnO}_2)$ [%]	21,8	21,9	21,8	21,8

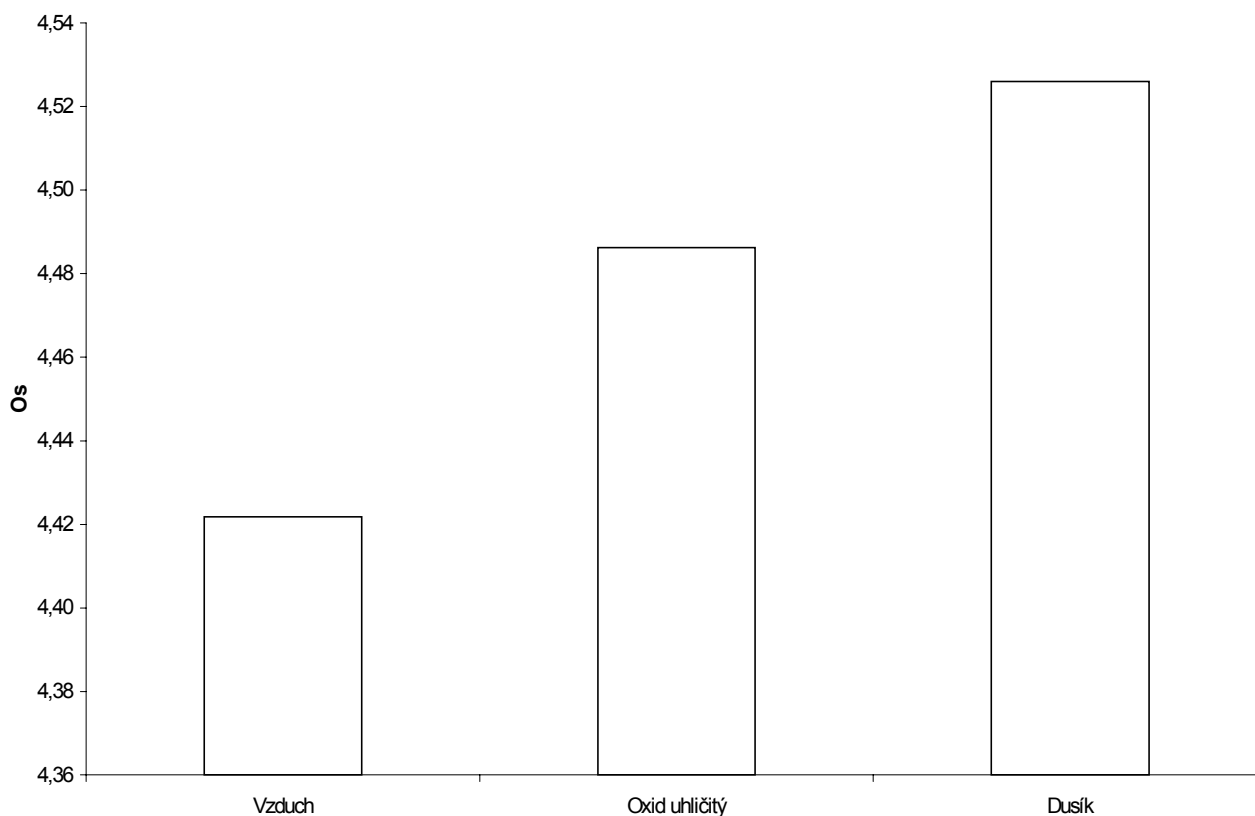
c) analýza výluhu v 50 % KOH

Veličina	Hodnota			\bar{x}
Navážka [g]	0,4766	0,4813	0,4871	
$A(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$ [ml]	17,3	17,6	17,65	
$w_1(\text{MnO}_2)$ [%]	15,7	15,9	15,7	15,8

$w_3(\text{MnO}_2)$ [%]	6,1	6,0	6,2	6,1
$w_2(\text{K}_3\text{MnO}_4)$ [%]	33,3	32,6	33,7	33,2
$w_3(\text{K}_2\text{MnO}_4)$ [%]	13,9	13,6	14,0	13,8
$w_2(\text{K}_2\text{MnO}_4)$ [%]	10,6	10,9	10,5	10,7

Obrázek 3

Střední oxidační číslo manganu (O_s) v taveninách K_3MnO_4 při různých způsobech chlazení produktu.



Jak je patrné z tabulek VI – VIII a z obrázku č.3 byla nejvyšší výtěžnost K_3MnO_4 dosažena při chlazení taveniny (zprávněji kalcinátu) v exikátoru se silikagelem v atmosféře dusíku. V tomto případě bylo dosaženo jak nejvyšší hodnoty středního oxidačního čísla, tak hmotnostního zlomku K_3MnO_4 . O_s je tedy vhodnou veličinou ke stanovení stupně zoxidování výchozích surovin (MnCO_3) na K_3MnO_4 . Při sledování závislosti výtěžnosti K_3MnO_4 na reakční době bylo tedy použito chlazení produktu

v atmosféře dusíku. Ochlazený produkt byl dále uchován v lékovce a v exsikátoru se silikagelem.

4.1.2 Závislost výtěžnosti K_3MnO_4 na reakční době.

Výsledky analýz produktů připravených postupem uvedeným v kap.3.3.2 jsou shrnuty do tabulek IX – XIII a obrázků 4 až 7.

Tabulka IX

Výsledky analýz taveniny K_3MnO_4 – reakční doba 16 hodin

a) stanovení O_s

Veličina	Hodnota			\bar{x}
Navážka [g]	0,1142	0,1165	0,0833	
A($Na_2S_2O_3$) [ml]	13,65	14	10	
A(EDTA) [ml]	10,2	10,5	7,5	
N(I_2)*1000	5,9662	5,9984	5,9958	
n(Mn)*1000	4,44	4,48	4,4766	
Oa	1,34	1,33	1,33	1,33
Os	4,69	4,68	4,68	4,68

b) stanovení výluhu ve 20 % KOH

Veličina	Hodnota			\bar{x}
Navážka [g]	0,5760	0,5406	0,5583	
A ₁ ($Na_2S_2O_3$) [ml]	4,0	3,8	3,9	
A ₂ ($Na_2S_2O_3$) [ml]	26,35	24,65	25,5	
w (K_2MnO_4) [%]	34,17	34,58	34,37	34,37
w (MnO_2) [%]	19,85	19,79	19,82	19,80

c) analýza výluhu v 50 % KOH

Veličina	Hodnota			\bar{x}
Navážka [g]	0,5008	0,5409	0,5512	
A(Na ₂ S ₂ O ₃) [ml]	15,65	17	17,1	
w ₁ (MnO ₂) [%]	13,5	13,6	13,4	13,5
w ₃ (MnO ₂) [%]	6,3	6,2	6,4	6,3
w ₂ (K ₃ MnO ₄) [%]	34,0	33,6	34,9	34,2
w ₃ (K ₂ MnO ₄) [%]	14,2	14,0	14,6	14,3
w ₂ (K ₂ MnO ₄) [%]	20,3	20,5	19,9	20,2

Tabulka X

Výsledky analýz taveniny K₃MnO₄ – reakční doba 24 hodin

a) stanovení O_s

Veličina	Hodnota			\bar{x}
Navážka [g]	0,0804	0,0962	0,0888	
A(Na ₂ S ₂ O ₃) [ml]	9,85	11,7	10,85	
A(EDTA) [ml]	7,1	8,5	7,8	
N(I ₂)*1000	6,1152	6,0707	6,1002	
n(Mn)*1000	4,3880	4,3905	4,3656	
O _a	1,39	1,38	1,40	1,39
O _s	4,79	4,77	4,79	4,78

b) stanovení výluhu ve 20 % KOH

Veličina	Hodnota			\bar{x}
Navážka [g]	0,5912	0,6158	0,6232	
A ₁ (Na ₂ S ₂ O ₃) [ml]	4,45	4,55	4,65	
A ₂ (Na ₂ S ₂ O ₃) [ml]	25	26,1	26,3	
w (K ₂ MnO ₄) [%]	37,0	36,3	36,7	36,6
w (MnO ₂) [%]	18,9	18,4	17,8	18,4

c) analýza výluhu v 50 % KOH

Veličina	Hodnota			\bar{x}
Navážka [g]	0,5476	0,5233	0,522	
A(Na ₂ S ₂ O ₃) [ml]	16,7	16,1	15,9	
w ₁ (MnO ₂) [%]	12,7	13,3	13,6	13,2
w ₃ (MnO ₂) [%]	5,1	5,0	4,8	5,0
w ₂ (K ₃ MnO ₄) [%]	27,9	27,6	28,1	27,8
w ₃ (K ₂ MnO ₄) [%]	11,6	11,4	11,2	11,4
w ₂ (K ₂ MnO ₄) [%]	24,8	25,0	25,4	25,1

Tabulka XI

Výsledky analýz taveniny K₃MnO₄ – reakční doba 48 hodin

a) stanovení O_s

Veličina	Hodnota			\bar{x}
Navážka [g]	0,0949	0,0838	0,1178	
A(Na ₂ S ₂ O ₃) [ml]	12,2	10,7	15,1	
A(EDTA) [ml]	8,6	7,5	10,6	
N(I ₂)*1000	6,3635	6,3204	6,3451	
n(Mn)*1000	4,5030	4,4472	4,4713	
O _a	1,41	1,42	1,42	1,42
O _s	4,83	4,84	4,84	4,84

b) stanovení výluhu ve 20 % KOH

Veličina	Hodnota			\bar{x}
Navážka [g]	0,4971	0,4446	0,5362	
A ₁ (Na ₂ S ₂ O ₃) [ml]	3,9	3,45	4,2	
A ₂ (Na ₂ S ₂ O ₃) [ml]	21,8	19,7	23,6	
w (K ₂ MnO ₄) [%]	38,3	37,9	38,2	38,1
W (MnO ₂) [%]	18,8	19,0	18,9	18,9

c) analýza výluhu v 50 % KOH

Veličina	Hodnota			\bar{x}

Navážka [g]	0,5024	0,5350	0,5298	
A(Na ₂ S ₂ O ₃) [ml]	11,5	12,5	12,4	
W ₁ (MnO ₂) [%]	9,9	10,1	10,4	10,13
W ₃ (MnO ₂) [%]	9,1	8,6	8,9	8,87
w ₂ (K ₃ MnO ₄) [%]	49,4	48,3	47,8	48,5
w ₃ (K ₂ MnO ₄) [%]	20,6	20,2	19,9	20,23
w ₂ (K ₂ MnO ₄) [%]	17,3	17,8	18,0	17,7

Tabulka XII

Výsledky analýz taveniny K₃MnO₄ – reakční doba 60 hodin

a) stanovení O_s

Veličina	Hodnota			\bar{x}
Navážka [g]	0,0973	0,0873	0,0982	
A(Na ₂ S ₂ O ₃) [ml]	12,9	11,7	13,2	
A(EDTA) [ml]	9,9	9,2	9,95	
N(I ₂)*1000	6,6177	6,6896	6,7096	
n(Mn)*1000	5,0558	5,2365	5,0348	
O _a	1,31	1,28	1,33	1,31
O _s	4,62	4,55	4,67	4,61

b) stanovení výluhu ve 20 % KOH

Veličina	Hodnota			\bar{x}
Navážka [g]	0,3187	0,3325	0,3245	
A ₁ (Na ₂ S ₂ O ₃) [ml]	4,2	4,35	4,3	
A ₂ (Na ₂ S ₂ O ₃) [ml]	18,5	19,1	18,7	
w (K ₂ MnO ₄) [%]	32,1	31,9	32,4	32,13
w (MnO ₂) [%]	25,0	24,7	24,8	24,83

c) analýza výluhu v 50 % KOH

Veličina	Hodnota			\bar{x}
Navážka [g]	0,3236	0,3255	0,3216	

A(Na ₂ S ₂ O ₃) [ml]	10,7	10,7	10,6	
w ₁ (MnO ₂) [%]	14,3	14,5	14,3	14,37
w ₃ (MnO ₂) [%]	10,4	11,0	10,5	10,6
w ₂ (K ₃ MnO ₄) [%]	56,6	57,1	56,9	56,87
w ₃ (K ₂ MnO ₄) [%]	23,6	23,8	23,7	23,7
w ₂ (K ₂ MnO ₄) [%]	21,8	23,8	24,6	23,4

Tabulka XIII

Výsledky analýz taveniny K₃MnO₄ – reakční doba 72 hodin

a) stanovení O_s

Veličina	Hodnota			\bar{x}
Navážka [g]	0,0845	0,1183	0,0985	
A(Na ₂ S ₂ O ₃) [ml]	11,15	15,5	12,9	
A(EDTA) [ml]	8	11,1	9,2	
N(I ₂)*1000	6,53	6,48	6,48	
n(Mn)*1000	4,70	4,66	4,64	
O _a	1,39	1,39	1,40	1,39
O _s	4,78	4,78	4,79	4,78

b) stanovení výluhu ve 20 % KOH

Veličina	Hodnota			\bar{x}
Navážka [g]	0,4893	0,5049	0,5138	
A ₁ (Na ₂ S ₂ O ₃) [ml]	4,15	4,3	4,4	
A ₂ (Na ₂ S ₂ O ₃) [ml]	21,65	22,45	22,7	
w (K ₂ MnO ₄) [%]	41,4	41,6	41,8	41,6
w (MnO ₂) [%]	19,0	19,1	19,0	19,0

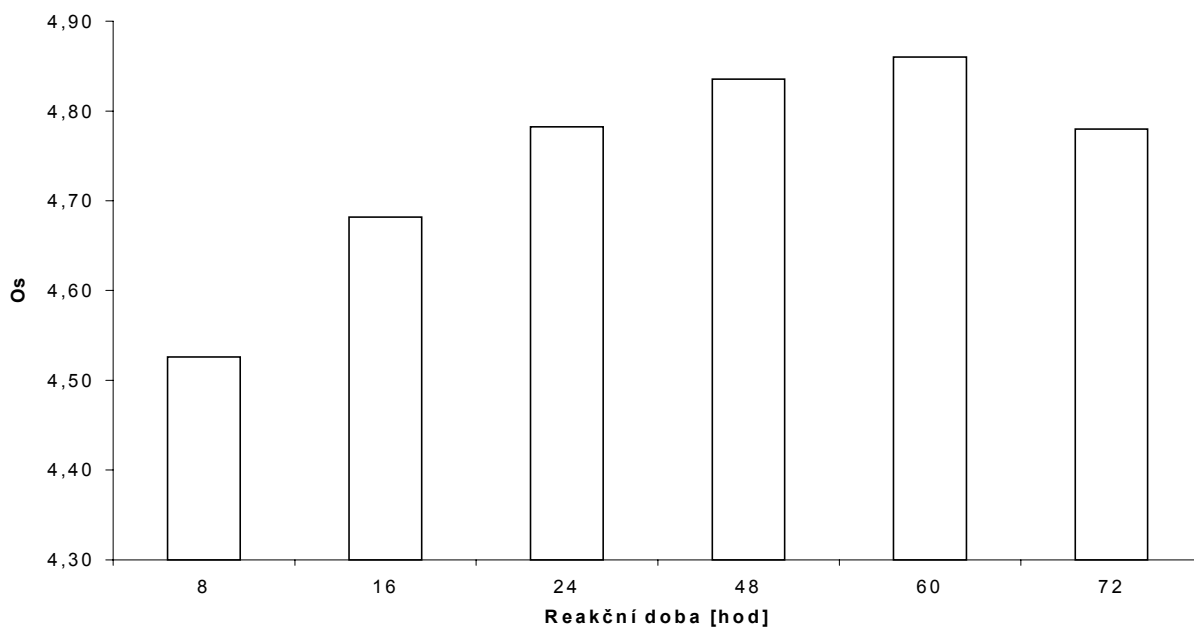
c) analýza výluhu v 50 % KOH

Veličina	Hodnota	\bar{x}
----------	---------	-----------

Navážka [g]	0,4913	0,5097	0,5112	
A(Na ₂ S ₂ O ₃) [ml]	15,05	15,7	15,8	
w ₁ (MnO ₂) [%]	13,2	13,2	13,3	13,23
w ₃ (MnO ₂) [%]	5,9	5,8	5,8	5,83
w ₂ (K ₃ MnO ₄) [%]	32,2	31,8	31,5	31,83
w ₃ (K ₂ MnO ₄) [%]	13,4	13,2	13,1	12,23
w ₂ (K ₂ MnO ₄) [%]	28,1	28,4	28,5	28,3

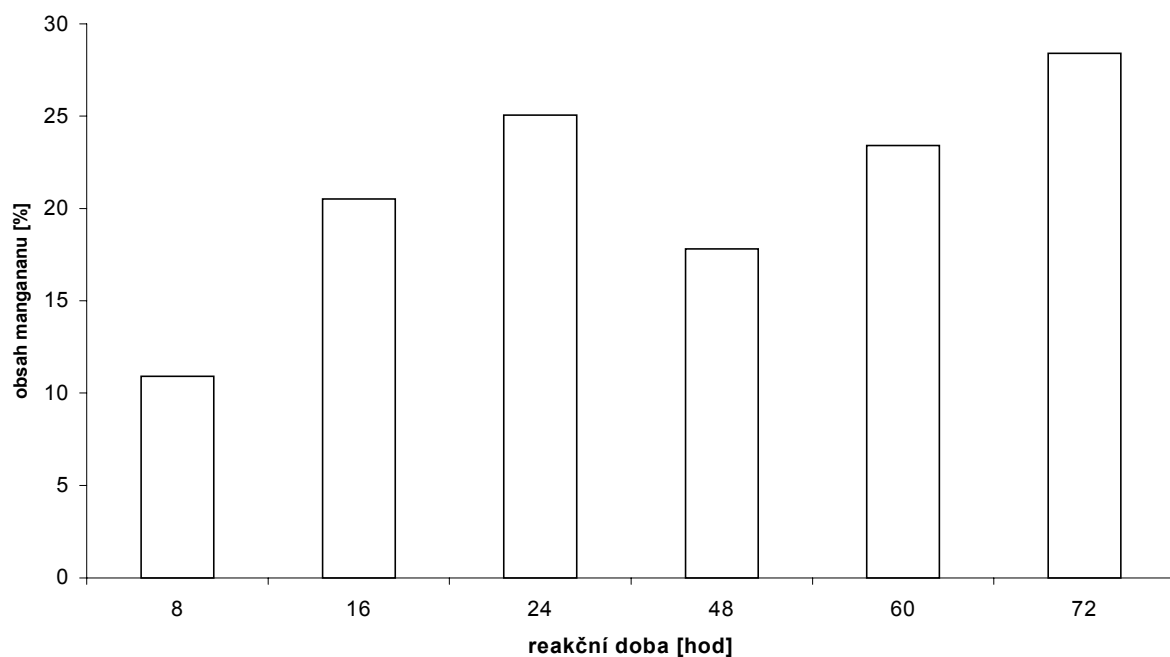
Obrázek 4

Závislost středního oxidačního čísla(O_s) v tavenině K₃MnO₄ na reakční době



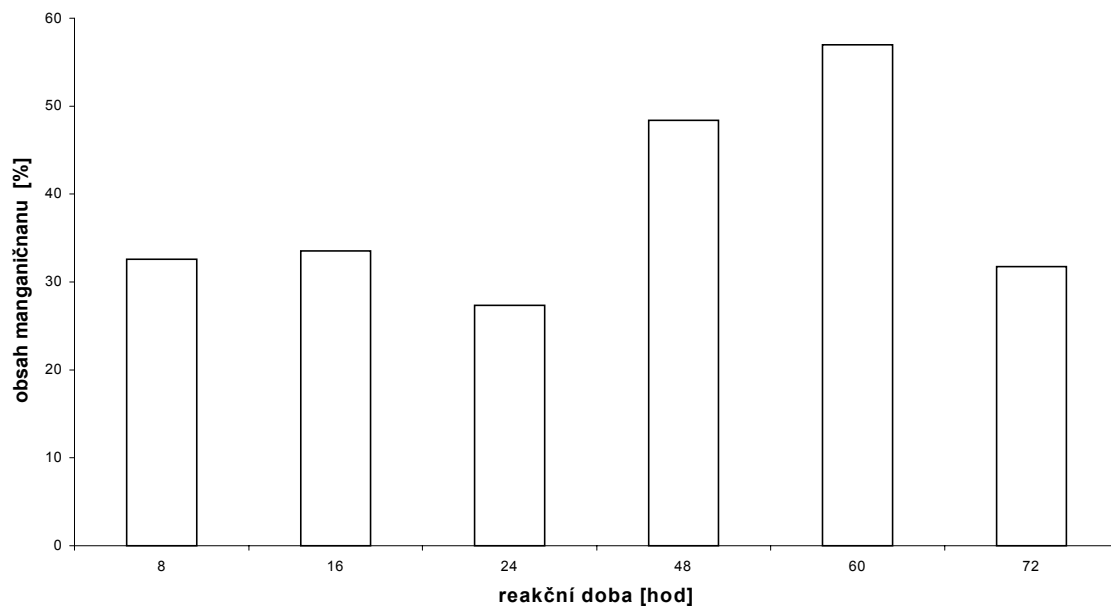
Obrázek 5

Závislost obsahu K₂MnO₄ v tavenině K₃MnO₄ na reakční době.



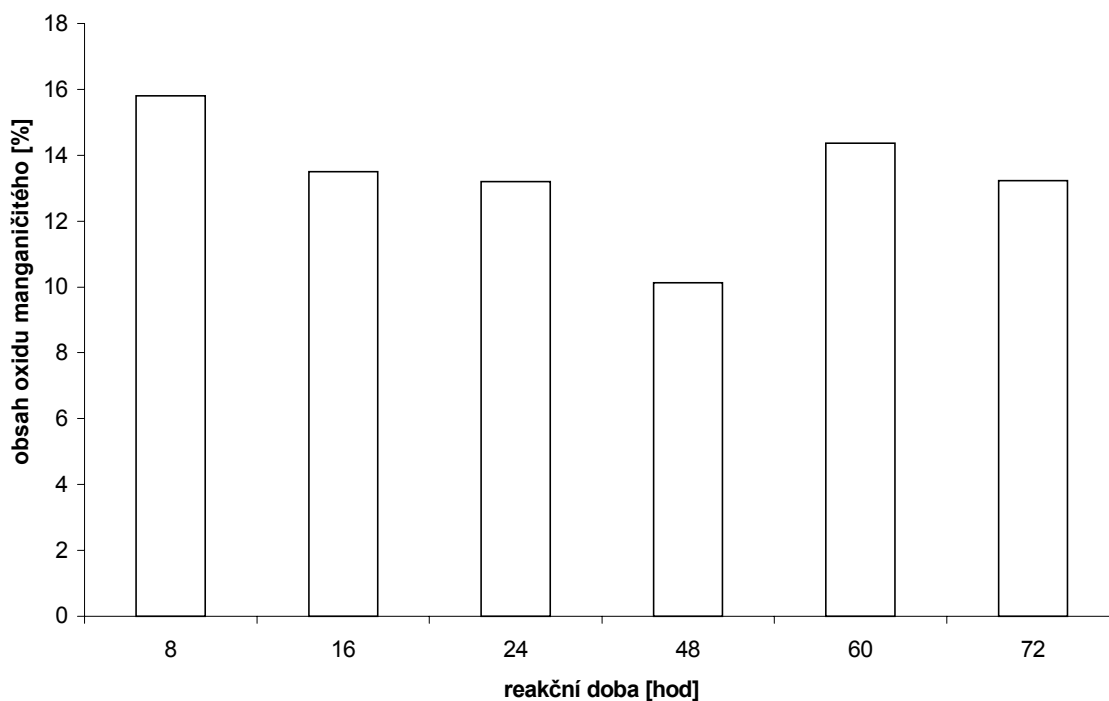
Obrázek 6

Závislost obsahu K_3MnO_4 na reakční době.



Obrázek 7

Závislost obsahu MnO_2 $w_1(MnO_2)$ v tavenině K_3MnO_4 na reakční době.



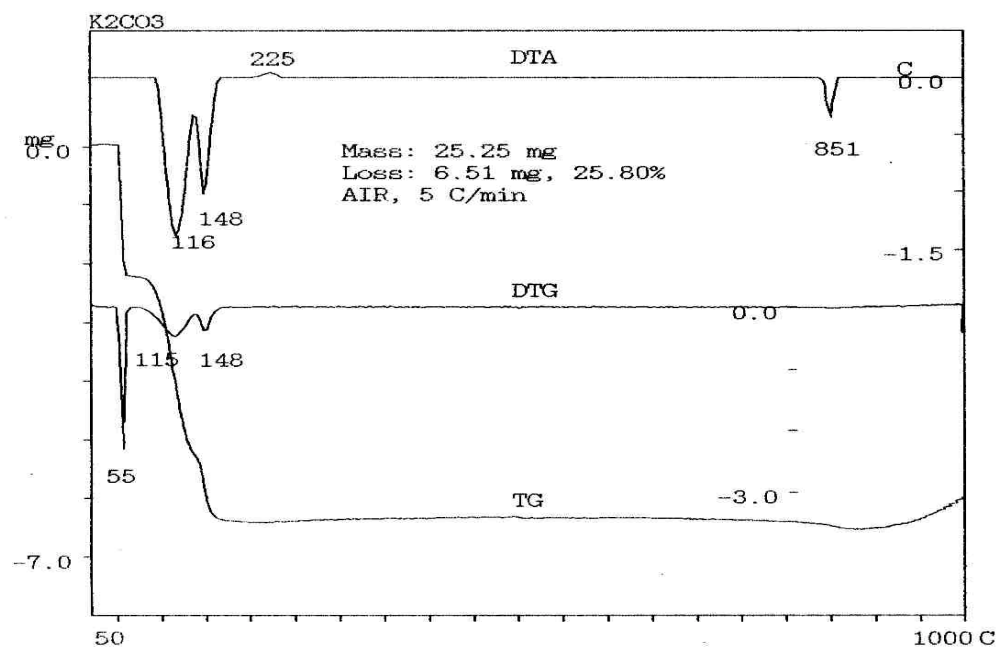
Z výsledků je patrné, že maximální výtěžnost K_3MnO_4 bylo dosaženo při reakční době 60 hodin, což je v souladu s publikovanými údaji, obsah K_3MnO_4 v produktu však nedosahoval kýžených téměř 100 %, ale pouhých 56,9 %. Příčiny tohoto faktu nebyly experimentálně dále ověřovány. Jako nejpravděpodobnější se jeví nedokonale vysušený vzduch přiváděný k oxidaci, neboť již stopy vlhkosti vedou k rozkladu K_3MnO_4 na MnO_2 a K_2MnO_4 . (viz kap.2.1.1) Dalším faktorem, který by mohl ovlivnit výtěžnost K_3MnO_4 , je reakční teplota. Jak je totiž patrné z termogramů získaných analýzou reakční směsi K_2CO_3 a $MnCO_3$ a jejich složek. (viz. obr.8,9,10), k sledované reakci dochází v rozsahu teplot 700 -950°C.

Obrázek 8

Termická analýza reakční směsi K_2CO_3 a $MnCO_3$

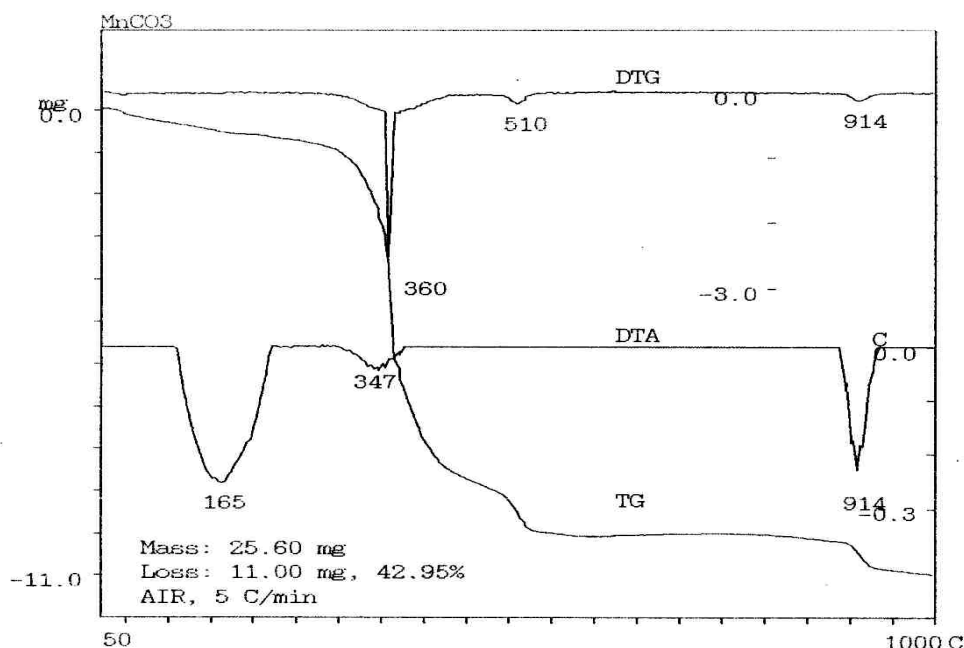
Obrázek 9

Termická analýza K_2CO_3



Obrázek 10

Termická analýza MnCO₃



4.2 Analýza taveniny ze Spolku pro chemickou a hutní výrobu a.s

Shodnými postupy jako u připravené taveniny K₃MnO₄ byla analyzována i tavenina K₂MnO₄ (vzorek č. 408) dodaná výše jmenovanou firmou. Výsledky této analýzy jsou shrnuty v tabulce XIV. Při analýze této taveniny bylo provedeno porovnání postupů A a B popsaných v kapitole 3.3.2. Výsledky jsou shrnuty v tabulce XV.

Tabulka XIV

Výsledky analýz taveniny K₂MnO₄ ze Spolku

a) stanovení O_s

Veličina	Hodnota			\bar{x}
Navážka [g]	0,0999	0,0965	0,0925	
A(Na ₂ S ₂ O ₃) [ml]	15,2	14,7	14,05	
A(EDTA) [ml]	8,2	7,9	7,65	
N(I ₂)*1000	7,7366	7,7457	7,7233	
n(Mn)*1000	4,0787	4,0679	4,1095	
O _a	1,89	1,90	1,88	1,89
O _s	5,79	5,81	5,76	5,79

b) stanovení výluhu ve 20 % KOH

Veličina	Hodnota			\bar{x}
Navážka [g]	1,0007	1,0004	0,9988	
A ₁ (Na ₂ S ₂ O ₃) [ml]	14,25	14,5	14,2	
A ₂ (Na ₂ S ₂ O ₃) [ml]	8,8	8,85	9,25	
w (K ₂ MnO ₄) [%]	71,4	72,6	71,3	71,8
W (MnO ₂) [%]	3,8	3,8	4,0	3,9

c) analýza výluhu v 50 % KOH

Veličina	Hodnota			\bar{x}
Navážka [g]	1,0024	1,0042	1,0126	
A(Na ₂ S ₂ O ₃) [ml]	7,4	8,1	8,05	
W ₁ (MnO ₂) [%]	3,2	3,5	3,4	3,4
W ₃ (MnO ₂) [%]	0,6	0,5	0,4	0,5
w ₂ (K ₃ MnO ₄) [%]	3,3	2,7	2,3	2,8
w ₃ (K ₂ MnO ₄) [%]	1,4	1,1	1,0	1,2
w ₂ (K ₂ MnO ₄) [%]	71,3	70,1	71,2	70,9

Tabulka XV

Porovnání postupu A a B (viz. kap. 3.3.2)

Veličina	Postup A			\bar{x}	Postup B			\bar{x}
Navážka	0,0999	0,0965	0,0925		0,0970	0,0950	0,1056	
Sp Na ₂ S ₂ O ₃	15,2	14,7	14,05		-	-	-	
Sp EDTA	8,2	7,9	7,65		8,0	7,85	8,85	
O _s	5,79	5,81	5,76	5,78	5,78	5,77	5,71	5,75

Jak vyplývá z tabulky XV poskytují oba postupy prakticky shodné výsledky, a proto pro snadnější instrumentální provedení a pro menší časovou náročnost, používám při všech analýzách tavenin postup A.

Z výsledků uvedených v tabulkách XIV a XV vyplývá, že podmínky při výrobě K_2MnO_4 jsou vedeny tak, aby obsah K_2MnO_4 byl co nejvyšší vzhledem k dalšímu elektrolytickému rozkladu na $KMnO_4$. Proto nepřekvapí ani nízký obsah K_3MnO_4 . Vysoký obsah K_2MnO_4 odpovídá i hodnotě O_s . Hodnotu O_s lze doporučit jako jednu z veličin charakterizujících vlastnosti taveniny, resp. stupeň zoxidování manganu z výchozí suroviny (burel). Vzhledem k jednoduchosti a malé náročnosti stanovení O_s lze poskytované výsledky považovat za dobré. Postupy vedoucí k získání obsahů K_2MnO_4 a MnO_2 jsou již složitější a pracnější. Hodnota O_s se tedy jeví jako vhodný kompromis při získání základních informací o oxidačním stavu Mn přítomného ve vzorcích taveniny.

4.3 Příprava mangananu draselného

Manganan draselný byl připraven postupem uvedeným v kap. 3.3.3. Produkt byl analyzován postupy uvedenými v téže kapitole. Výsledky analýz jedné šarže K_2MnO_4 jsou uvedeny v tabulce XVI.

Tabulka XVI

Výsledky analýz syntetizovaného K_2MnO_4

a) stanovení O_s

Veličina	Hodnota				\bar{x}
Navážka [g]	0,1220	0,1751	0,1260	0,0873	
A($Na_2S_2O_3$) [ml]	2,95	7,3	12,15	18,6	
A(EDTA) [ml]	1,6	3,7	6,1	9	
N(I_2)*1000	1,1969	2,0637	3,7410	5,1227	
n(Mn)*1000	0,6109	1,0511	1,8856	10,6309	
Oa	1,97	1,96	1,98	2,07	1,99
Os	5,94	5,93	5,97	6,15	5,99

b) Stanovení obsahu K_2MnO_4 , MnO_2 , $KMnO_4$, MnO_2 a KOH

$KMnO_4$ [%]	0,6
K_2MnO_4 [%]	84,7
MnO_2 [%]	0,5

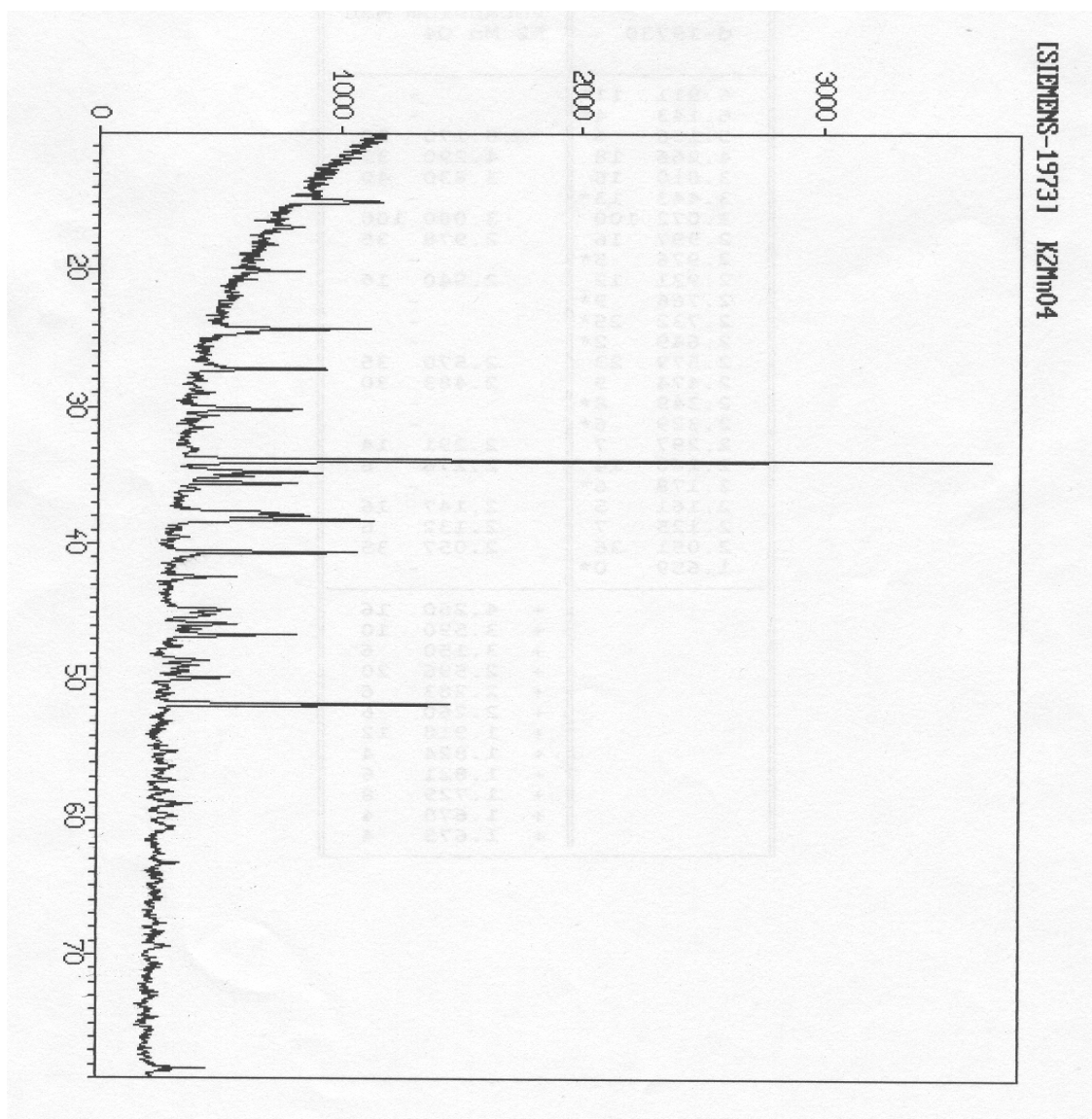
KOH	[%]	4,0
K ₂ CO ₃	[%]	6,1

Jak je z výsledků patrné, podařilo se připravit poměrně čistý K₂MnO₄ s nízkými obsahy dalších sloučenin manganu, vyšší obsah KOH je způsoben faktem, že manganan připravován z prostředí KOH. Při promývání vodou by se rozkládal. Tento produkt obsahoval 7% vlhkosti. Opakovanou analýzou produktu po 4 dnech od jeho přípravy bylo ověřeno, že se jeho složení prakticky nezměnilo, a proto jej lze použít jako určitý standard pro další část práce – potenciometrii roztoků obsahujících manganan a manganistan draselný.

Připravený produkt byl analyzován též pomocí instrumentálních technik – rentgenové difrakční analýzy a Ramanovy spektrometrie. Získané záznamy jsou na obrázcích 11 a 12.

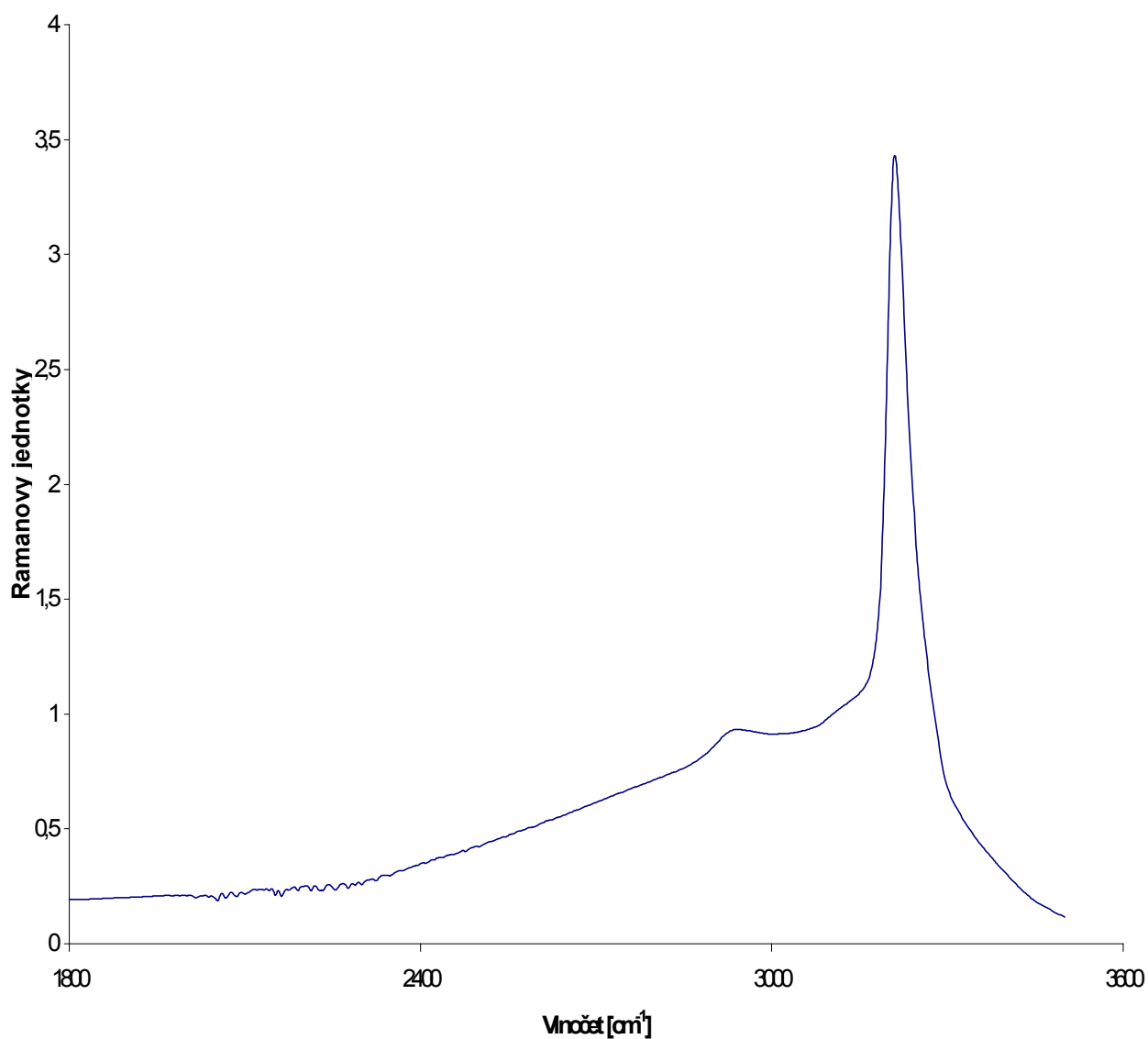
Obrázek 11

Rentgenová difrakční analýza K₂MnO₄



Obrázek 12

Ramanovo spektrum připraveného K_2MnO_4



4.4 Zhodnocení reprodukovatelnosti výsledků analýz

V tabulce XVII jsou shrnuty základní statistické parametry použitých analytických postupů.

Tabulka XVII

Statistické zhodnocení výsledků analýz vzorků tavenin

Veličina	Počet měření	\bar{x}	S_r [%]
O_a	6	1,89	1,72
O_s	6	5,79	1,92
w (K_2MnO_4) [%]	5	71,8	2,5
w (MnO_2) [%]	5	3,9	2,65
w ₁ (MnO_2) [%]	3	3,4	3,86
w ₃ (MnO_2) [%]	3	0,5	3,56
w ₂ (K_3MnO_4) [%]	3	2,8	2,74
w ₃ (K_2MnO_4) [%]	3	1,2	4,85
w ₂ (K_2MnO_4) [%]	3	70,9	3,12

Jak je z výsledků patrné, poskytovaly použité metody vcelku reprodukovatelné výsledky ($S_r = 1,72 - 4,85$ %), pouze metoda stanovení $w_3(K_2MnO_4)$ byla méně přesná než by bylo žádoucí.

4.5 Potenciometrické stanovení poměru koncentrací $KMnO_4$ a K_2MnO_4 v alkalických loužích

Dalším z cílů práce bylo navrhnout a ověřit vhodnou, jednoduchou metodu pro sledování stupně zoxidování K_2MnO_4 na $KMnO_4$ v loužích při elektrolytické oxidaci K_2MnO_4 . Jako nejjednodušší přístup se nabízí přímá potenciometrie tohoto redox systému. Proto byly prováděny experimenty, jejichž cílem bylo ověřit, zda je tato metoda pro tento účel použitelná. Elektrický článek byl sestaven z platinové indikační a argentochloridové referenční elektrody. V tomto systému byla měřena elektromotorická napětí v závislosti na koncentraci složek redox systému. Byl sledován vliv přítomnosti alkálií (KOH a K_2CO_3) v roztoku, neboť elektrolyzované roztoky obsahují uvedené látky. Byl hodnocen vliv zvýšené teploty na napětí článku, protože vlastní elektrolyza probíhá s louhy teplými cca 65 °C. Jako prostředí byl většinou zvolen roztok KOH a K_2CO_3 o koncentracích 130g KOH a 48 g K_2CO_3 na 1 litr roztoku, což odpovídá obvyklé koncentraci těchto látek v elektrolyzovaných loužích. V dalším textu byl tento roztok označen jako roztok A.

4.5.1 Závislost napětí článku na koncentracích $KMnO_4$ a K_2MnO_4

Byla sledována změna napětí článku E v závislosti na různých poměrech c_{ox} a c_{red} při laboratorní teplotě.

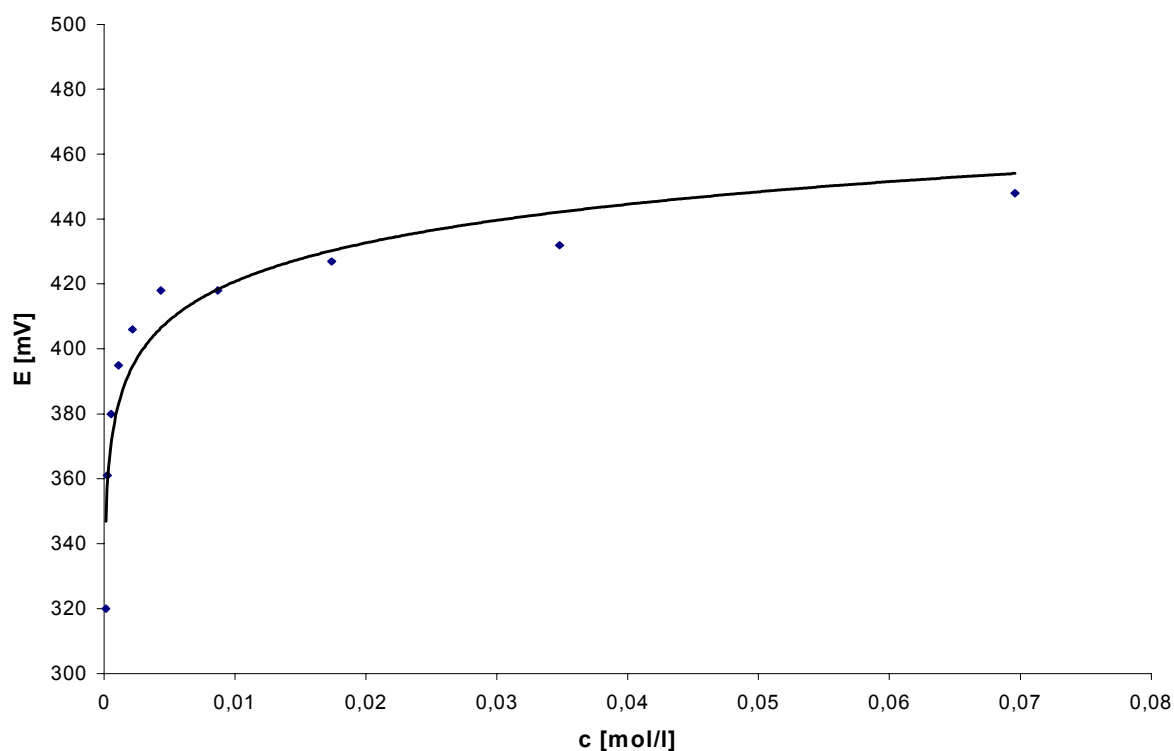
Tabulka XVIII

Závislost napětí článku(E) na koncentraci $\text{KMnO}_4(c_{\text{ox}})$ v roztoku A

c [mol/l]*1000	69.6	34.8	17.4	8.7	4.35	2.18	1.09	0.54	0.27	0.13
E [mV]	448	432	427	418	418	406	395	380	361	320

Obrázek 13

Závislost napětí článku (E) na koncentraci (c) KMnO_4 v roztoku A



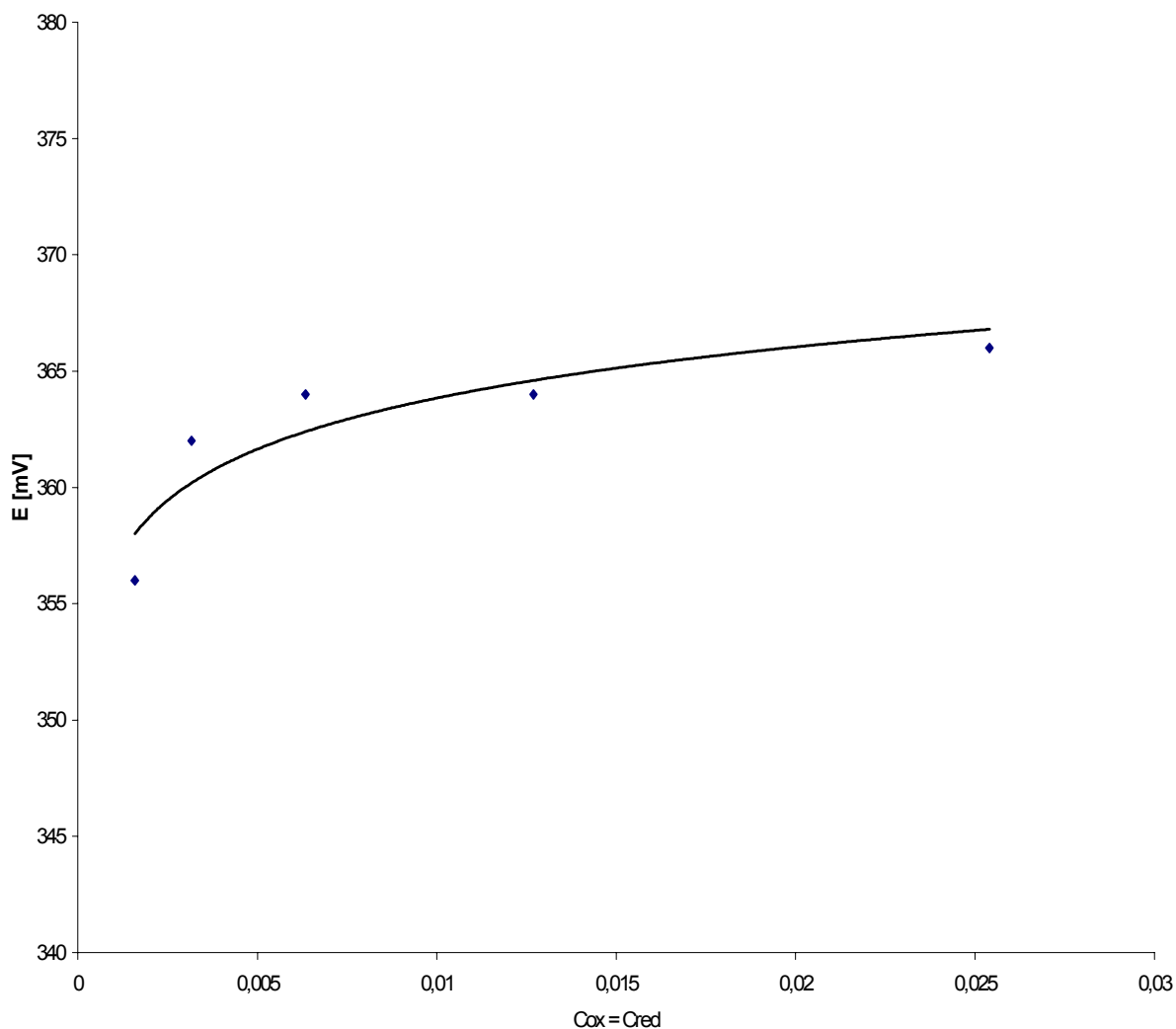
Tabulka XIX

Závislost napětí článku (E) na koncentracích $\text{KMnO}_4 (c_{\text{ox}})$ a $\text{K}_2\text{MnO}_4 (c_{\text{red}})$ v roztoku A (poměr $c_{\text{ox}}/c_{\text{red}} = 1$)

c_{ox} [mol/l]	0.00159	0.00317	0.00634	0.0127	0.0254
c_{red} [mol/l]	0.00159	0.00317	0.00634	0.0127	0.0254
E [mV]	356	362	364	364	366

Obrázek 14

Závislost napětí článku (E) na koncentracích KMnO_4 (c_{ox}) a K_2MnO_4 (c_{red}) v roztoku A



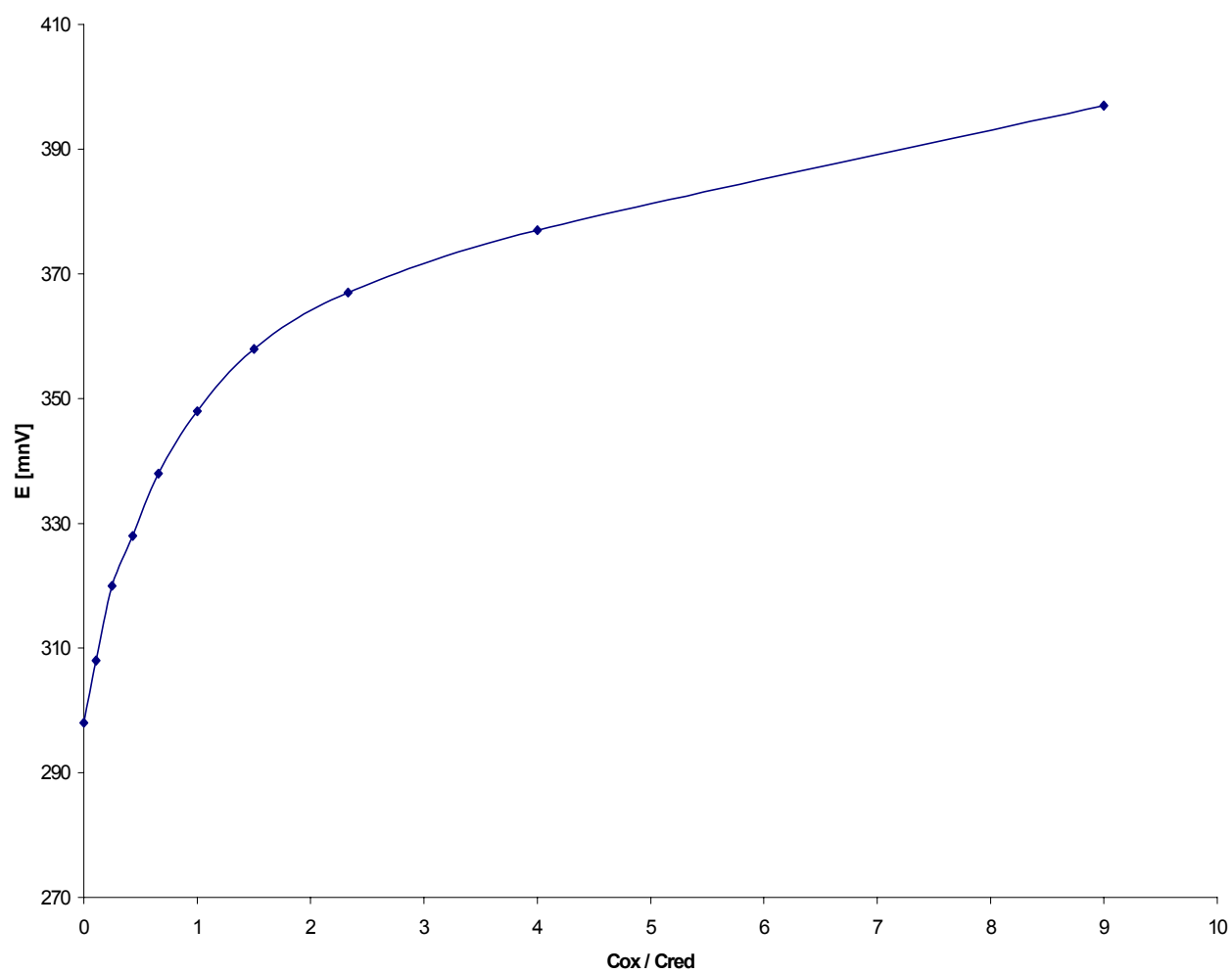
Tabulka XX

Závislost napětí článku (E) na koncentracích KMnO_4 (c_{ox}) a K_2MnO_4 (c_{red}) v roztoku A

c_{ox} [mol/l]	0,5	0,45	0,40	0,35	0,30	0,25	0,2	0,15	0,10	0,05	0
c_{red} [mol/l]	0	0,05	0,1	0,15	0,20	0,25	0,30	0,35	0,40	0,45	0,5
$c_{\text{ox}}/c_{\text{red}}$	-	9	4	2,33	1,5	1	0,66	0,43	0,25	0,11	0
E [mV]	443	397	377	367	358	348	338	328	320	308	298

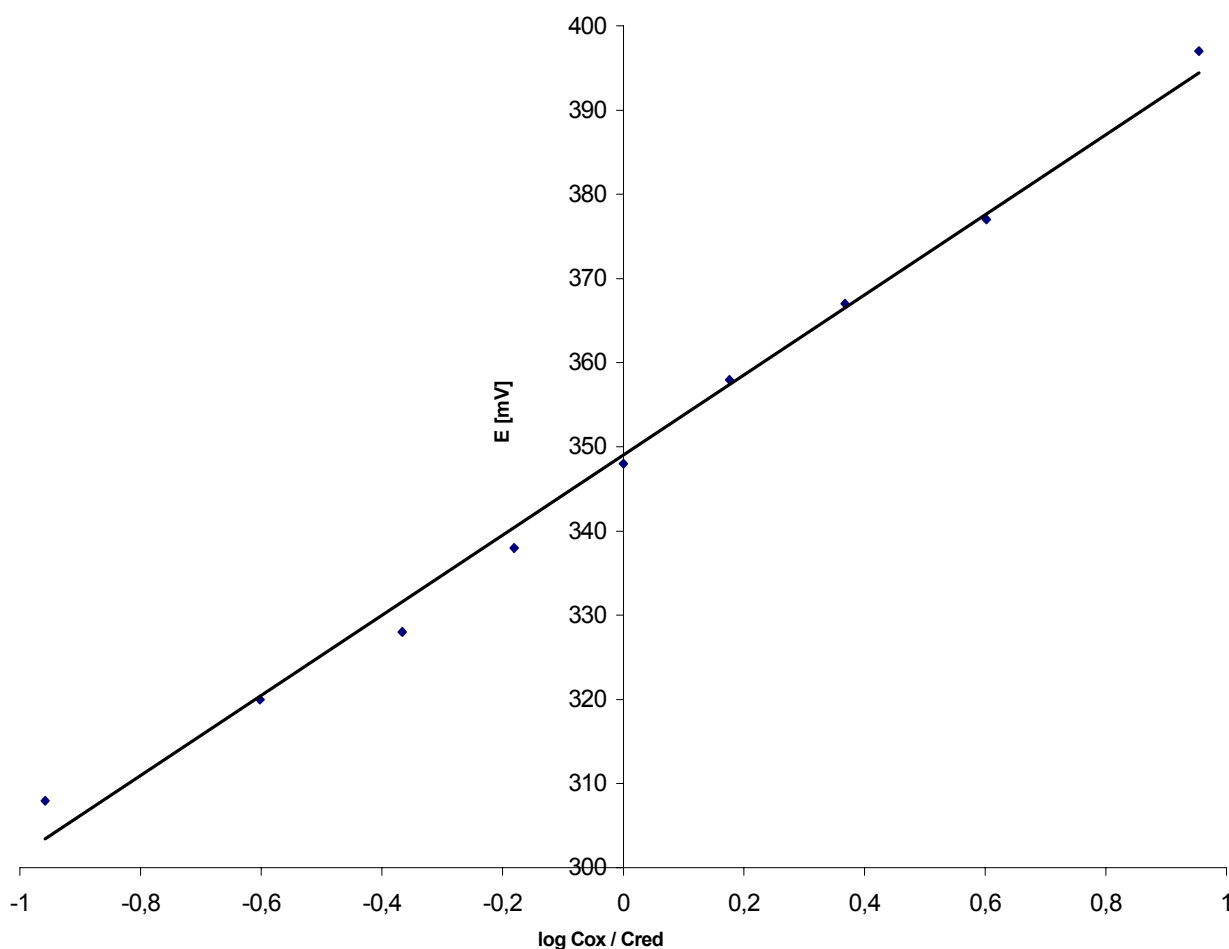
Obrázek 15

Závislost napětí článku (E) na koncentracích KMnO_4 (c_{ox}) a K_2MnO_4 (c_{red}) v roztoku A



Obrázek 16

Závislost napětí článku (E) na logaritmu poměru molárních koncentrací KMnO_4 a K_2MnO_4 ($\log c_{\text{ox}}/c_{\text{red}}$) v roztoku A



Z údajů v tabulkách XVIII a XIX a odpovídajících obrázků 13 a 14 je patrné, že ředění roztoků obsahujících jednu (KMnO_4) či obě složky redox systému dochází k poklesu napětí článku, přestože by dle Nernstovy rovnice mělo zůstat konstantní. Znamená to, že dochází ke změně poměru koncentrací složek redox systému v důsledku reakce popsané v kap.2.1.2. a posunu rovnováhy ve prospěch K_2MnO_4 , nebo k jiné oxidačně-redukční reakci, v jejíž důsledku dochází k úbytku KMnO_4 v roztoku. O tom, že v prostředí poměrně koncentrovaného KOH a K_2CO_3 (tj. v roztoku A) dochází ke zmíněné reakci svědčila i změna zbarvení zkoušených roztoků patrná u velmi nízkých koncentrací KMnO_4 . Po určité době se barva těchto roztoků změnila z temně fialové na fialovězelenou až na zelenou. Znamená to, že napětí článku v jednotlivých roztocích odpovídá počáteční (přípravené) koncentraci složek roztoku jen tehdy, pokud bylo měření provedeno bezprostředně po jejich přípravě. V opačném případě měření probíhá za situace, kdy se

zastoupení složek v roztoku s časem mění nebo je již ustáleno v rovnovážných hodnotách. Složení roztoku je v těchto případech nutné stanovit okamžitou analýzou podílu odebraného v okamžiku ustálení napětí článku. Z tabulek XVIII a XIX a obrázků 13 a 14 je dále zřejmé, že zmíněné jevy se uplatňují především v roztocích o koncentraci KMnO_4 nižší nežli 0,01 mol/l, u vyšších nejsou tak zřejmé což je důležité, neboť v reálných vzorcích louhů pro elektrolyzu je koncentrace KMnO_4 cca. 0,06 mol/l. O tom, že za podmínek měření použitých v práci a vycházejících z koncentrací KMnO_4 a K_2MnO_4 v reálných roztocích, platí Nernst-Petersova rovnice, svědčí údaje v tabulce XX a jejich grafické zpracování na obr.16. Potvrdily, že pokud je koncentrace KMnO_4 v roztoku vyšší nežli 0,01 mol/l, neovlivní výše diskutovaná reakce obsah manganistanu natolik, aby se to projevilo na zmíněné závislosti na obrázku 16.

4.5.2 Závislost napětí článku na koncentracích KMnO_4 a K_2MnO_4 při zvýšené teplotě

Byla sledována změna napětí článku E v závislosti na různých poměrech c_{ox} a c_{red} zvýšené teplotě.

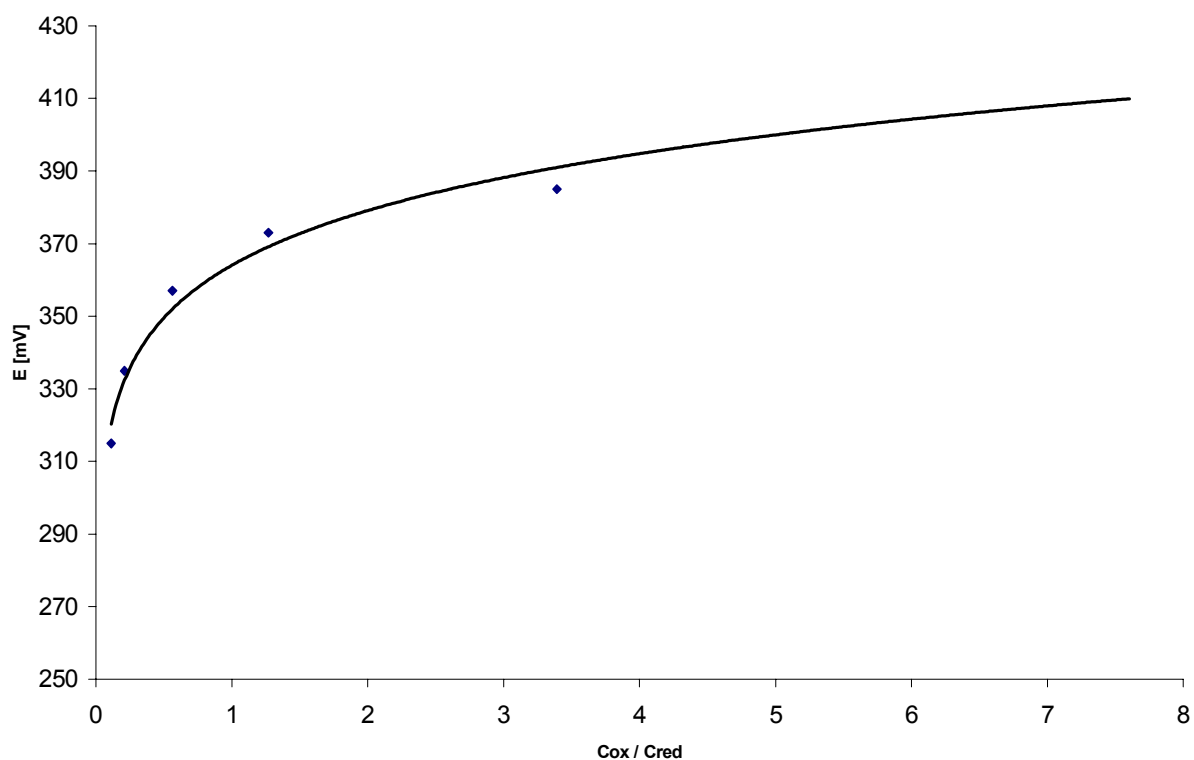
Tabulka XXI

Závislost napětí článku (E) na koncentracích KMnO_4 (c_{ox}) a K_2MnO_4 (c_{red}) v roztoku A při teplotě 65 °C

c_{ox} [mol/l]	0,0058	0,0115	0,0228	0,0343	0,0457	0,0514
c_{red} [mol/l]	0,0512	0,0540	0,0405	0,0270	0,0135	0,0068
$c_{\text{ox}}/c_{\text{red}}$	0,1124	0,2122	0,5643	1,2709	3,3905	7,6023
E [mV]	301	315	335	357	373	385

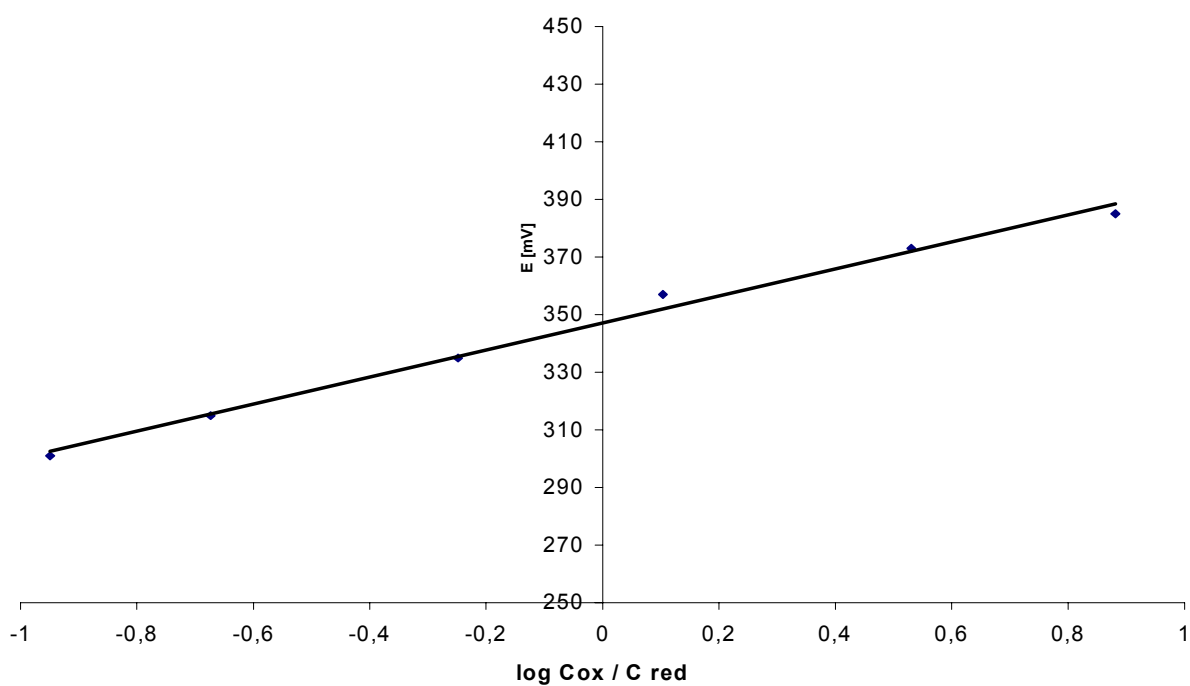
Obrázek 17

Závislost napětí článku (E) na koncentracích KMnO_4 (c_{ox}) a K_2MnO_4 (c_{red}) v roztoku A



Obrázek 18

Závislost napětí článku (E) na logaritmu poměru molárních koncentrací KMnO_4 a K_2MnO_4 ($\log c_{\text{ox}}/c_{\text{red}}$) v roztoku A



Jak je z údajů tabulky XXI a znázorněné závislosti na obr.18 patrné, i za teploty 65,7°C vyhovují měřená data teoretickému vztahu (48). Směrodatná odchylka regresní přímky $s_e = 3,13$ mV, korelační koeficient $R_k = 0,9964$. Z těchto dat vyplývá, že změně napětí článku 1 mV odpovídá změna v poměru koncentrací manganistanu a mangananu o 1,05 tj.změna poměru o 5%. Tuto citlivost metody lze považovat pro účely provozní kontroly průběhu oxidace za přijatelnou.

4.5.3 Časová závislost napětí článku v roztocích KMnO_4 a K_2MnO_4

4.5.3.1 Měření při laboratorní teplotě

V tabulkách XXII - XXVIII a na obrázcích 19 - 25 jsou uvedeny výsledky experimentů popsaných v kap.3.3.4.1, jejichž cílem bylo zjistit, zda dochází v alkalických roztocích KMnO_4 a K_2MnO_4 k reakci. Pokud ano, jak rychle se ustaví její rovnováha a jak se liší rovnovážné složení roztoků od počátečního. Měření bylo prováděno v roztocích, složením blízkých těm, které jsou zpracovávány ve Spolku při elektrolytické výrobě KMnO_4 . V této kapitole jsou prezentovány výsledky měření při laboratorní teplotě (20 – 23 °C). Vedle toho byla sledována i časová závislost napětí článku ve vodném roztoku KMnO_4 (K_2MnO_4 ve vodě okamžitě disproportionuje na MnO_2 a KMnO_4). Výsledky těchto experimentů měly potvrdit závěry předchozí kapitoly ohledně rovnovážné reakce. Pokud bylo stanovováno rovnovážné složení roztoků, byly pro tento účel použity postupy popsané v kap.3.3.4.2.

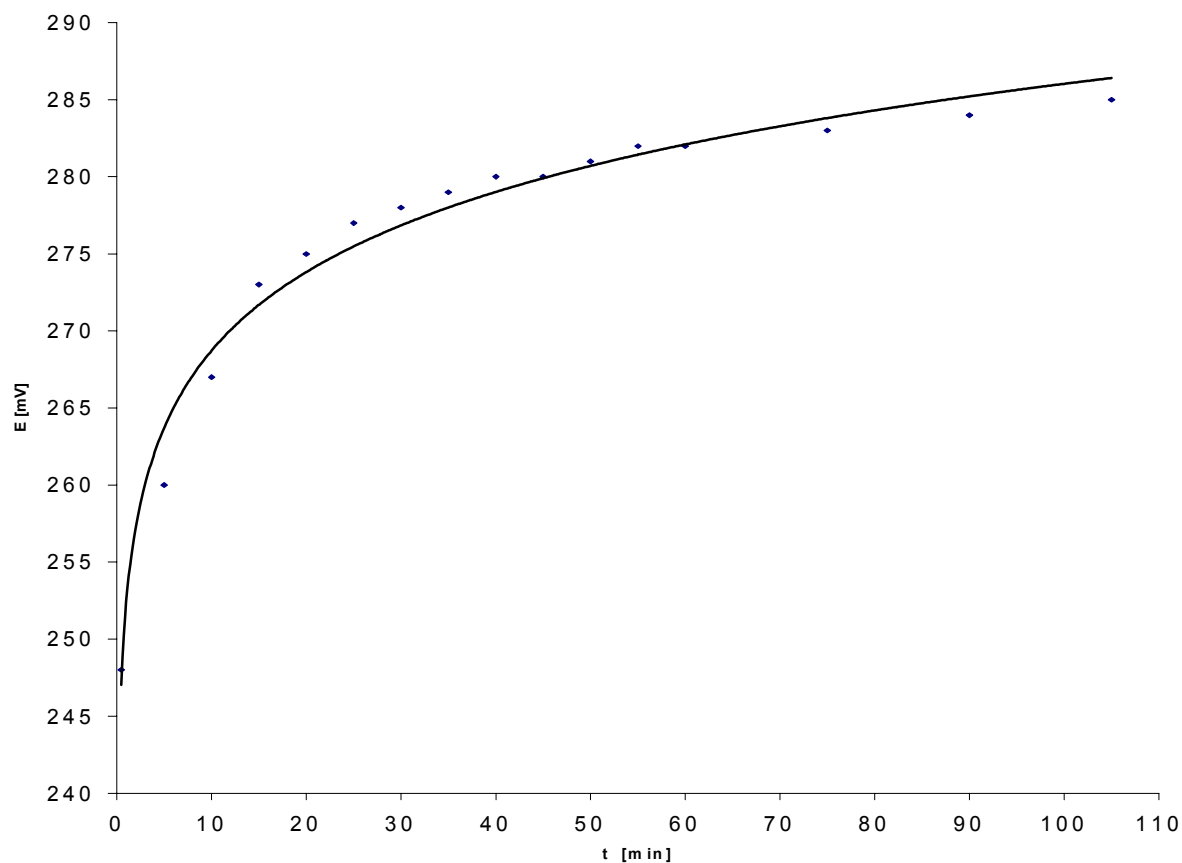
Tabulka XXII

Časová závislost napětí článku v roztoku A s počáteční koncentrací K_2MnO_4
 $c_{\text{red}} = 0,5 \text{ mol/l}$

t [min]	0	5	10	15	20	25	30	35
E[mV]	248	260	267	273	275	277	278	279
t [min]	40	45	50	55	60	75	90	105
E[mV]	280	280	281	282	282	282	284	285

Obrázek 19

Časová závislost napětí článku (E) v roztoku A o počáteční koncentrací K_2MnO_4
 $c_{\text{red}} = 0,5 \text{ mol/l}$



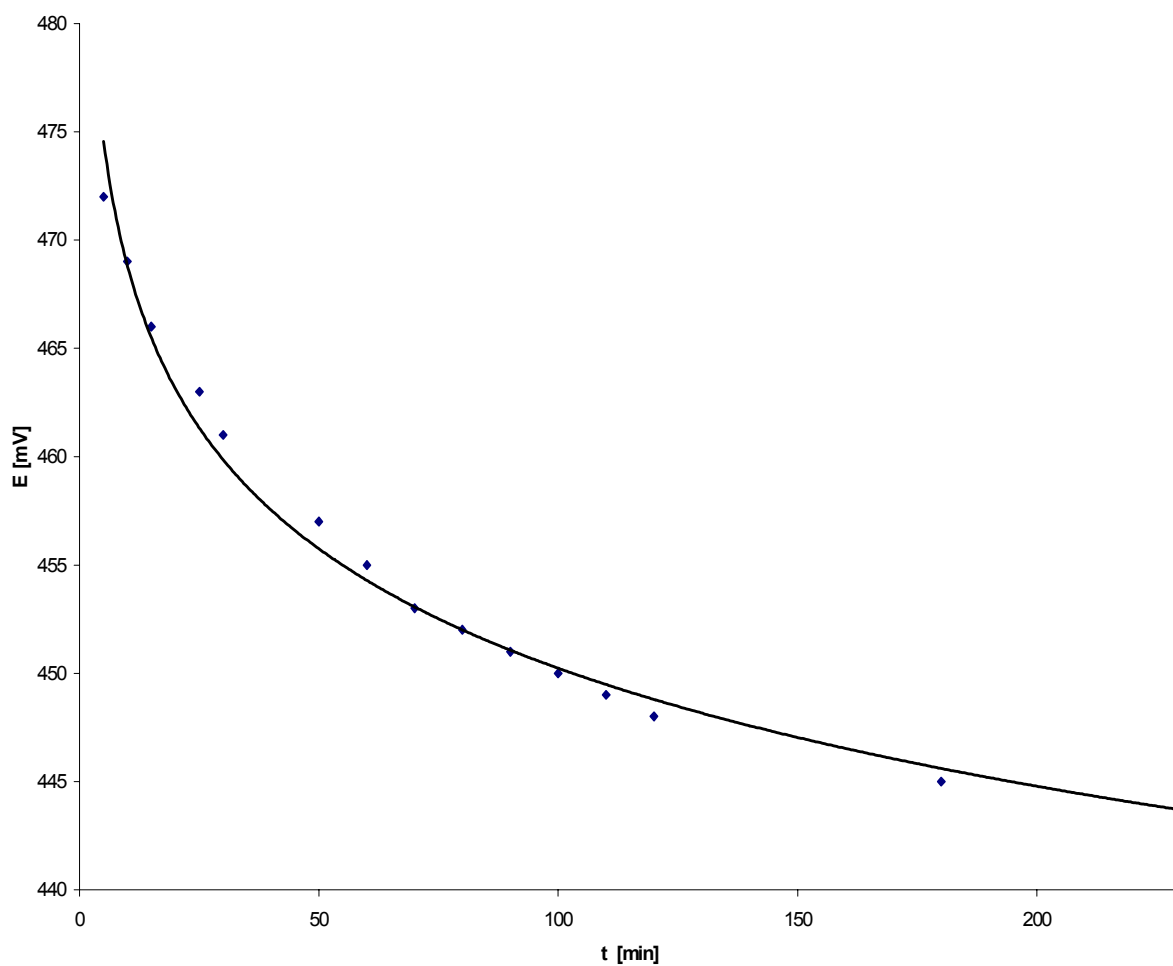
Tabulka XXIII

Časová závislost napětí článku v roztoku A o počáteční koncentrací KMnO_4
 $c_{\text{ox}} = 0,0696 \text{ mol/l}$

t [min]	0	5	10	15	25	30	50	60
E[mV]	476	472	469	466	463	461	457	455
t [min]	70	80	90	100	110	120	180	230
E[mV]	453	452	451	450	449	448	441	440

Obrázek 20

Časová závislost napětí článku (E) v roztoku A o počáteční koncentraci KMnO_4 $c = 0,07 \text{ mol/l}$



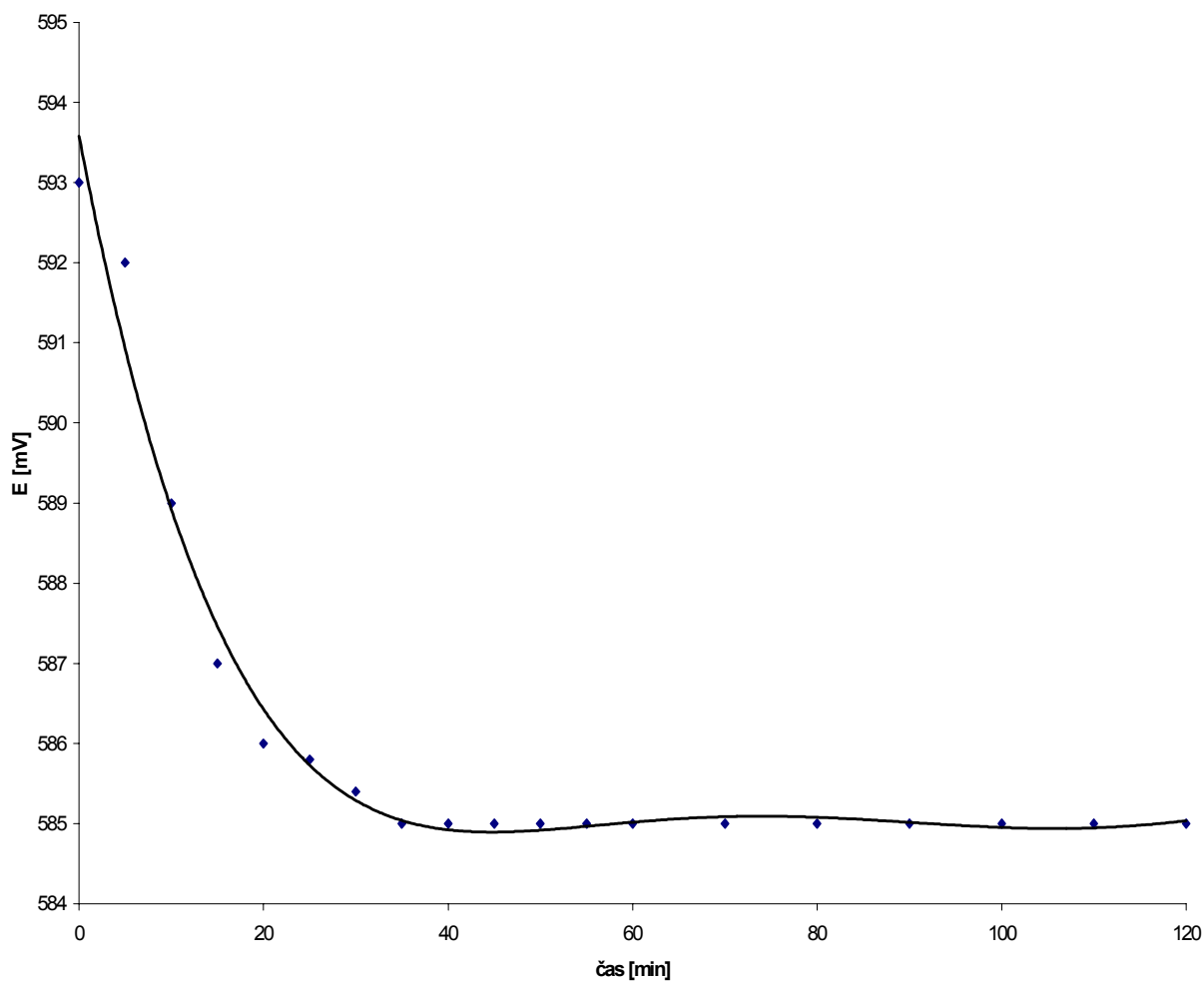
Tabulka XXIV

Časová závislost napětí článku vodného roztoku KMnO_4 o počáteční koncentraci $c_{\text{ox}} = 0,5 \text{ mol/l}$

t [min]	0	5	10	15	20	25	30	35	40	45
E [mV]	593	592	589	586	585	585	586	586	587	586
t [min]	50	55	60	70	80	90	100	110	120	150
E [mV]	585	586	586	585	584	584	585	585	585	585

Obrázek 21

Časová závislost napětí článku (E) vodného roztoku KMnO_4 o počáteční koncentraci $c_{\text{ox}} = 0,5 \text{ mol/l}$



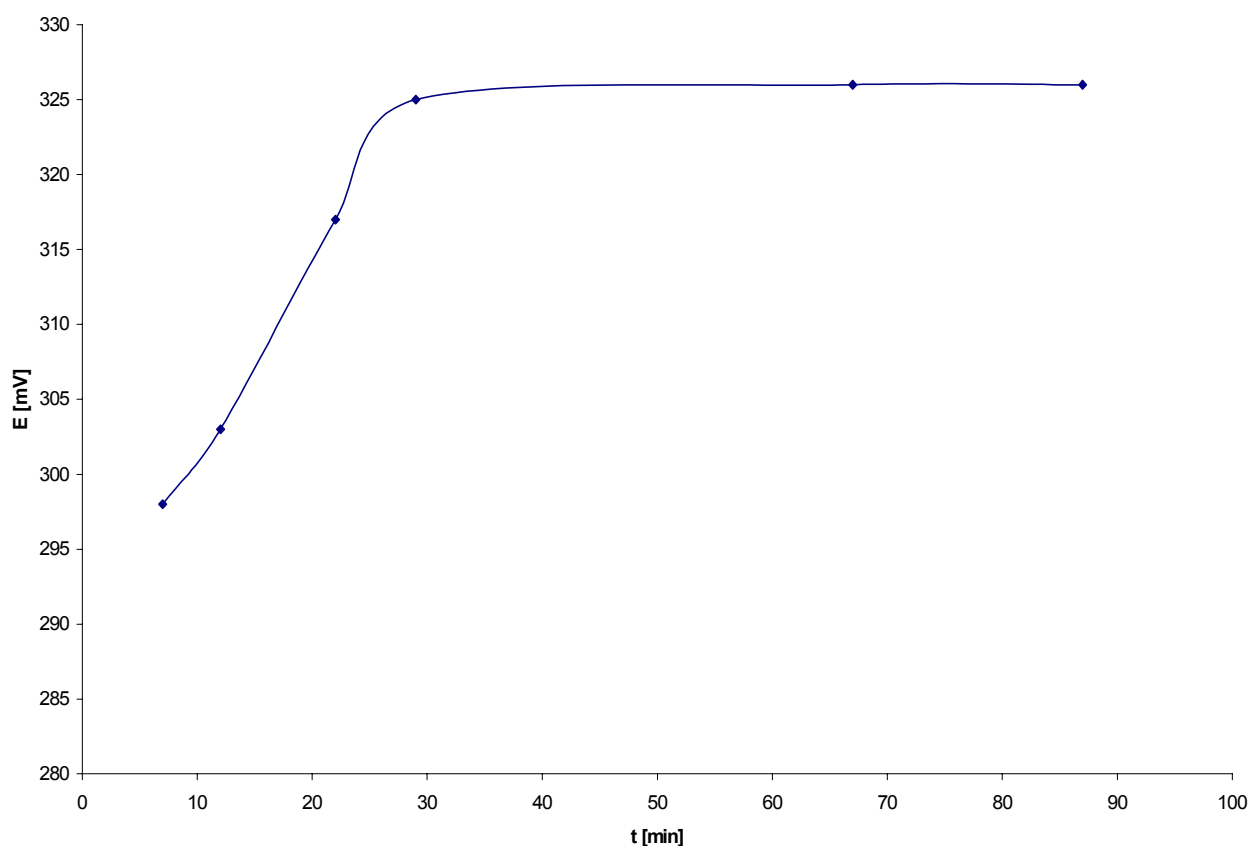
Tabulka XXV

Časová závislost napětí článku (E) v roztoku A o počáteční koncentraci KMnO_4 $c_{\text{ox}} = 0,061 \text{ mol/l}$ a K_2MnO_4 $c_{\text{red}} = 0,546 \text{ mol/l}$

t [min]	7	12	22	27	67	87
E [mV]	298	303	317	325	326	326

Obrázek 22

Časová závislost napětí článku (E) v roztoku A o počáteční koncentraci KMnO_4 $c_{\text{ox}} = 0,061 \text{ mol/l}$ a K_2MnO_4 $c_{\text{red}} = 0,546 \text{ mol/l}$



Analýzou roztoku v ustáleném stavu ($t = 287 \text{ min}$) byla stanovena koncentrace mangananu $c_{\text{red}} = 0,518 \text{ mol/l}$ a manganistanu $c_{\text{ox}} = 0,0658 \text{ mol/l}$.

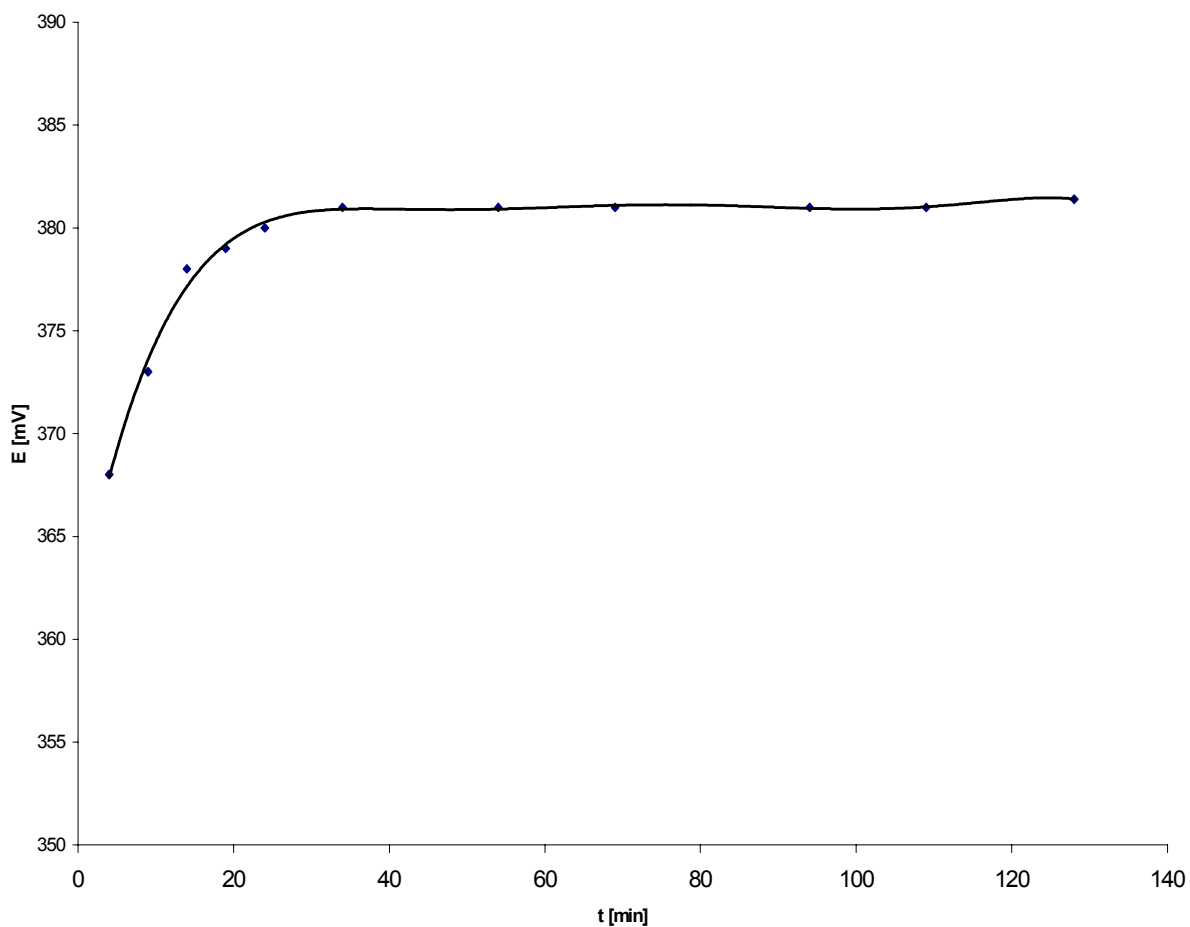
Tabulka XXVI

Časová závislost napětí článku (E) v roztoku A o počáteční koncentraci KMnO_4 $c_{\text{ox}} = 0,544 \text{ mol/l}$ a K_2MnO_4 $c_{\text{red}} = 0,061 \text{ mol/l}$

t [min]	4	9	14	19	24	34	54	69	94	109	128
E [mV]	368	373	378	379	380	381	382	381	381	380	380

Obrázek 23

Časová závislost napětí článku (E) v roztoku A o počáteční koncentraci KMnO_4
 $c_{\text{ox}} = 0,544 \text{ mol/l}$ a K_2MnO_4 $c_{\text{red}} = 0,061 \text{ mol/l}$



Analýzou roztoku v ustáleném stavu ($t = 128 \text{ min}$) byla stanovena koncentrace mangananu
 $c_{\text{red}} = 0,0512 \text{ mol/l}$ a manganistanu $c_{\text{ox}} = 0,5625 \text{ mol/l}$.

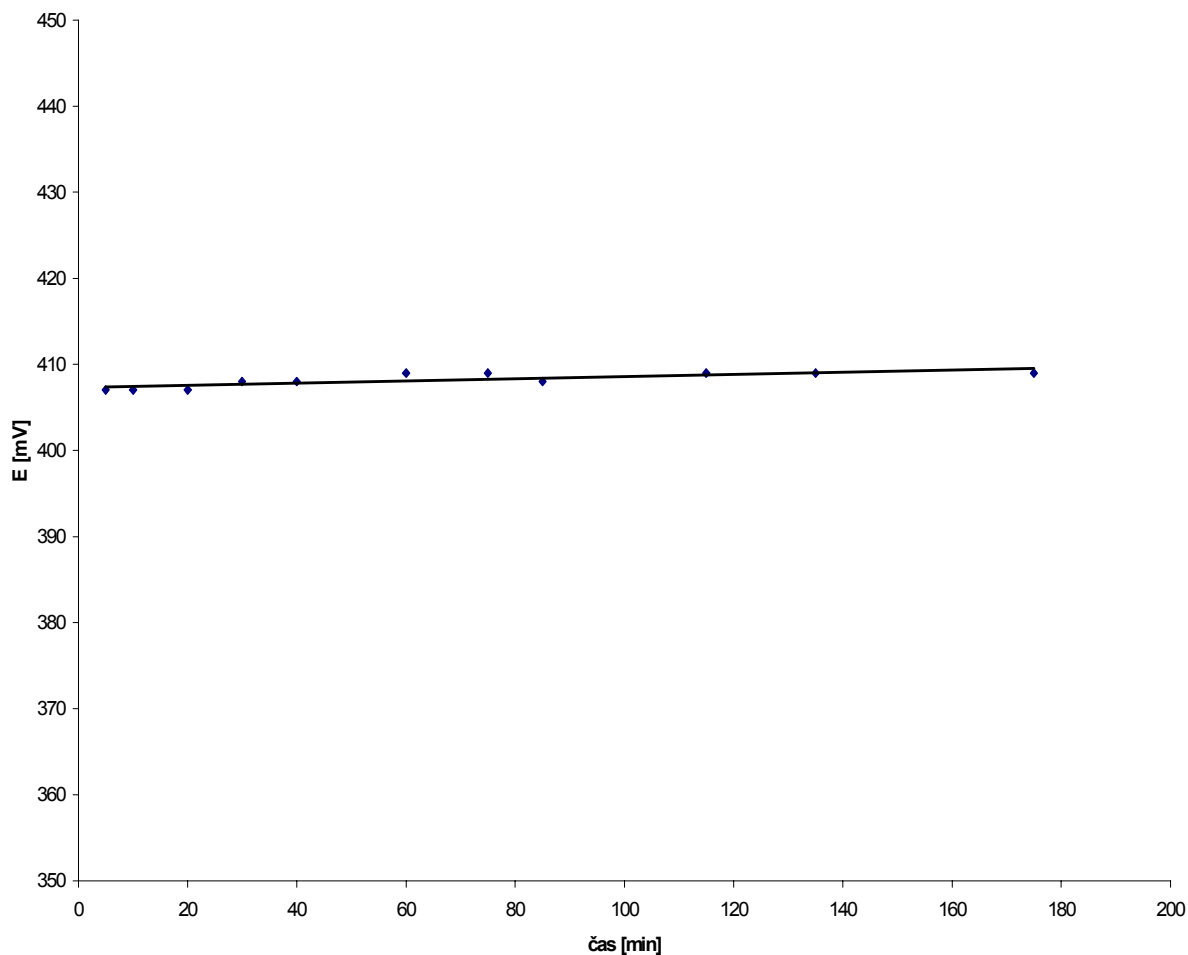
Tabulka XXVII

Časová závislost napětí článku (E) v roztoku A o počáteční koncentraci KMnO_4
 $c_{\text{ox}} = 0,272 \text{ mol/l}$ a K_2MnO_4 $c_{\text{red}} = 0,030 \text{ mol/l}$

t [min]	5	10	20	30	40	60	75	85	115	135	175
E [mV]	407	407	407	408	408	409	409	408	409	409	409

Obrázek 24

Časová závislost napětí článku (E) v roztoku A o počáteční koncentraci KMnO_4
 $c_{\text{ox}} = 0,272 \text{ mol/l}$ a K_2MnO_4 $c_{\text{red}} = 0,030 \text{ mol/l}$



Analýzou roztoku v ustáleném stavu ($t = 175 \text{ min}$) byla stanovena koncentrace mangananu
 $c_{\text{red}} = 0,0298 \text{ mol/l}$ a manganistanu $c_{\text{ox}} = 0,273 \text{ mol/l}$.

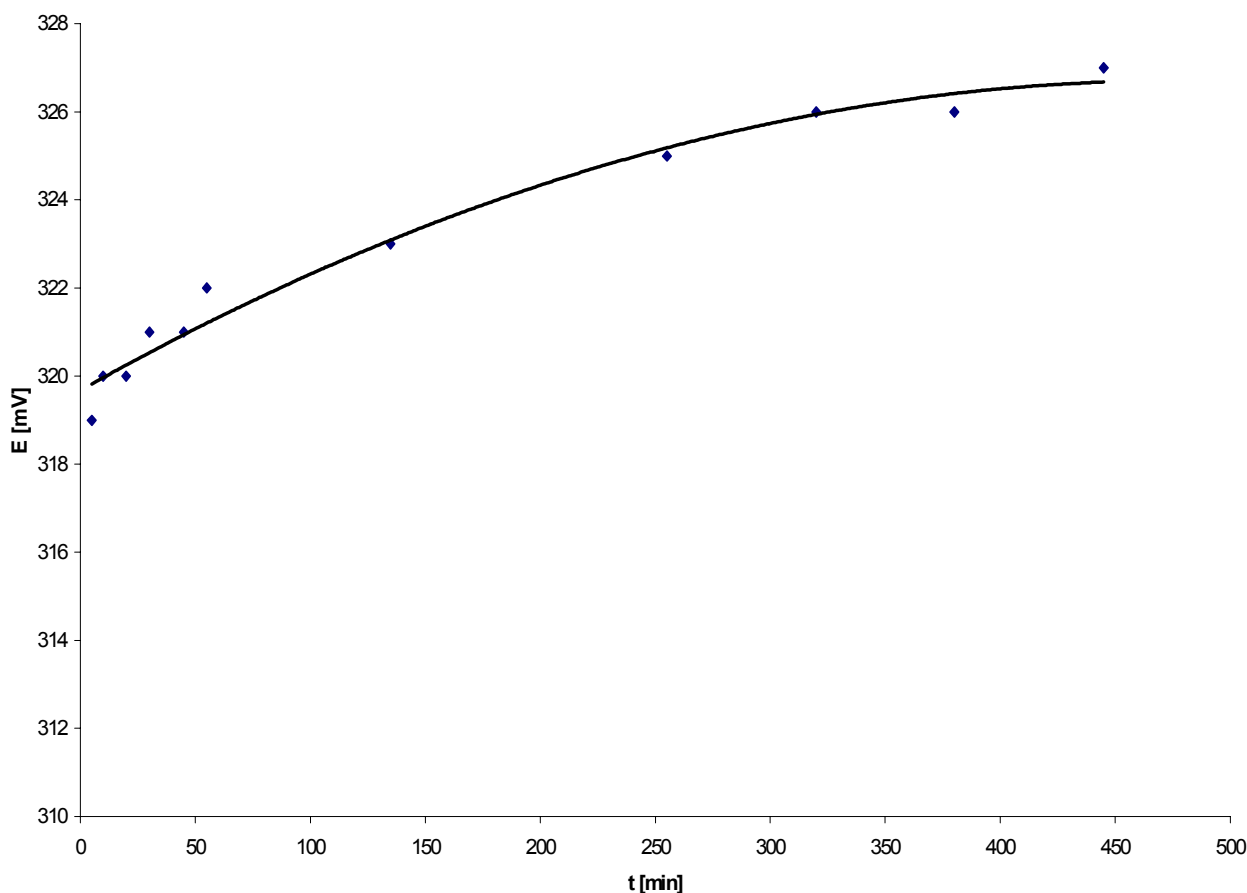
Tabulka XXVIII

Časová závislost napětí článku (E) v roztoku A o počáteční koncentraci KMnO_4
 $c_{\text{ox}} = 0,03 \text{ mol/l}$ a K_2MnO_4 $c_{\text{red}} = 0,273 \text{ mol/l}$

t [min]	5	10	20	30	45	55	135	255	320	380	445
E [mV]	319	320	320	321	322	323	323	325	326	326	327

Obrázek 25

Časová závislost napětí článku (E) v roztoku A o počáteční koncentraci KMnO_4 $c_{\text{ox}} = 0,03 \text{ mol/l}$ a K_2MnO_4 $c_{\text{red}} = 0,273 \text{ mol/l}$



Analýzou roztoku v ustáleném stavu ($t = 440 \text{ min}$) byla stanovena koncentrace mangananu $c_{\text{red}} = 0,256 \text{ mol/l}$ a manganistanu $c_{\text{ox}} = 0,031 \text{ mol/l}$.

Jak je z výsledků zřejmé, v systému obsahujícím čisté složky KMnO_4 nebo K_2MnO_4 (tab. XXII a XXIII, obr. 19 a 20), dochází v prostředí roztoku A k ustavení rovnováhy odpovídající reakci (18) čemuž odpovídá v případě roztoku KMnO_4 (tab. XXIII, obr. 20) pokles napětí článku, v případě K_2MnO_4 jeho nárůst. Důvod poklesu napětí článku ve vodném roztoku KMnO_4 (tab. XXIV, obr. 21) není zcela jasný, lze pouze odhadovat, že rovnováhy je dosaženo podstatně rychleji a s nižším poklesem napětí, nežli v prostředí roztoku A. Vzhledem k tomu, že nebylo záměrem studovat chování redox systému $\text{KMnO}_4 - \text{K}_2\text{MnO}_4$ ve vodném prostředí, nebyla výše uvedená skutečnost dále zkoumána.

Ustavení rovnováhy bylo prokázáno i studiem roztoků obsahujících obě složky. Jejich počáteční koncentrace byly voleny s ohledem na pravděpodobnost jejich výskytu v praktických loužích ve výrobě KMnO_4 ve Spolku (ve vstupních loužích do elektrolýzy je nízká koncentrace KMnO_4 a vysoká K_2MnO_4 , na výstupu je tomu naopak). Vzhledem ke zjištěné skutečnosti, že od počátku přípravy roztoků v nich začne probíhat ustavování rovnováhy, byla v těchto případech již brána v úvahu i doba mezi počátkem přípravy zkoušených roztoků a zahájením měření napětí.

U obou studovaných poměrů koncentrací KMnO_4 a K_2MnO_4 byl zaznamenán podobný průběh časové závislosti napětí článku až do ustanovení rovnováhy. U roztoků s vyššími koncentracemi KMnO_4 (tabulka XXVI a XXVII a obrázky 23 a 24) došlo k ustavení rovnováhy po cca 40 minutách, změna napětí činila řádově jednotky až desítky mV, vyšší byla v případě vyšší počáteční koncentrace K_2MnO_4 . Zajímavý fakt byl zjištěn v případě měření roztoků s polovičními koncentracemi manganistanu a mangananu (tabulky XXVII, XXVIII obrázky 24 a 25). K časové změně napětí článku prakticky nedochází, respektive řádově v jednotkách milivoltu (větší změna cca. 7 mV, je opět v případě vyššího počátečního obsahu K_2MnO_4). Znamená to, že za těchto podmínek probíhá měření prakticky rovnovážného složení roztoku. Uvedené závěry potvrdily i výsledky analýz roztoků po ustavení rovnováhy. V roztocích docházelo ke snížení koncentrace K_2MnO_4 a zvýšení obsahu KMnO_4 jenom u roztoku s vyšší koncentrací KMnO_4 u nichž se napětí článku od počátku prakticky nezměnilo, se nezměnilo ani jeho složení. (tabulka XXVII obrázek 24). Jelikož odezva elektrody na změnu složení roztoku je prakticky okamžitá (ověřeno měřením roztoků, u nichž již bylo dosaženo rovnováhy), z uvedených faktů plyne, že ustalování elektromotorického napětí je důsledkem děje probíhajícího v roztoku. U roztoků s vysokými koncentracemi obou složek, zejména manganistanu, se nabízí ještě jedno možné vysvětlení pozvolného ustavení rovnováhy. Jelikož se koncentrace roztoku blíží stavu nasycení, je možné, že k úplnému rozpouštění solí, ze kterých jsou připravovány, dochází po delší době, nežli bylo očekáváno, zejména rozpustnost KMnO_4 je v daném prostředí poměrně nízká. Proto i z těchto důvodů je elektrolýza vedena při vyšších teplotách louhů. Analyzované roztoky jsou však tak intenzivně zbarveny, že případná přítomnost menšího množství krystalů složek není postřehnutelná. Z praktického hlediska to znamená, že při analýze reálných vzorků je za potřebí mít k dispozici kalibrační standardy, u nichž je zaručeno, že jejich složení je rovnovážné a je nutné provést jejich analýzu na skutečné obsahy KMnO_4 a K_2MnO_4 .

4.5.3.2 Měření při zvýšené teplotě

Vzhledem k tomu, že vlastní elektrolytická oxidace je prováděna s roztoky o teplotách mezi 60 – 70 °C, byla měření časové závislosti napětí článku prováděna též při teplotě cca 65 °C. Výsledky jsou uvedeny v tabulkách XXIX a XXX a na obrázcích 26 a 27. Jak z nich vyplývá, i za zvýšené teploty dochází k pozvolnému ustavení rovnováhy a tedy i napětí článku. Odezva Pt elektrody na změny složení byla za těchto podmínek opět okamžitá. Podobně jako za laboratorní teploty i při zvýšené je nezbytné články kalibrovat na standardní roztoky ponechané dostatečně dlouho temperovat (cca. 4 hodiny).

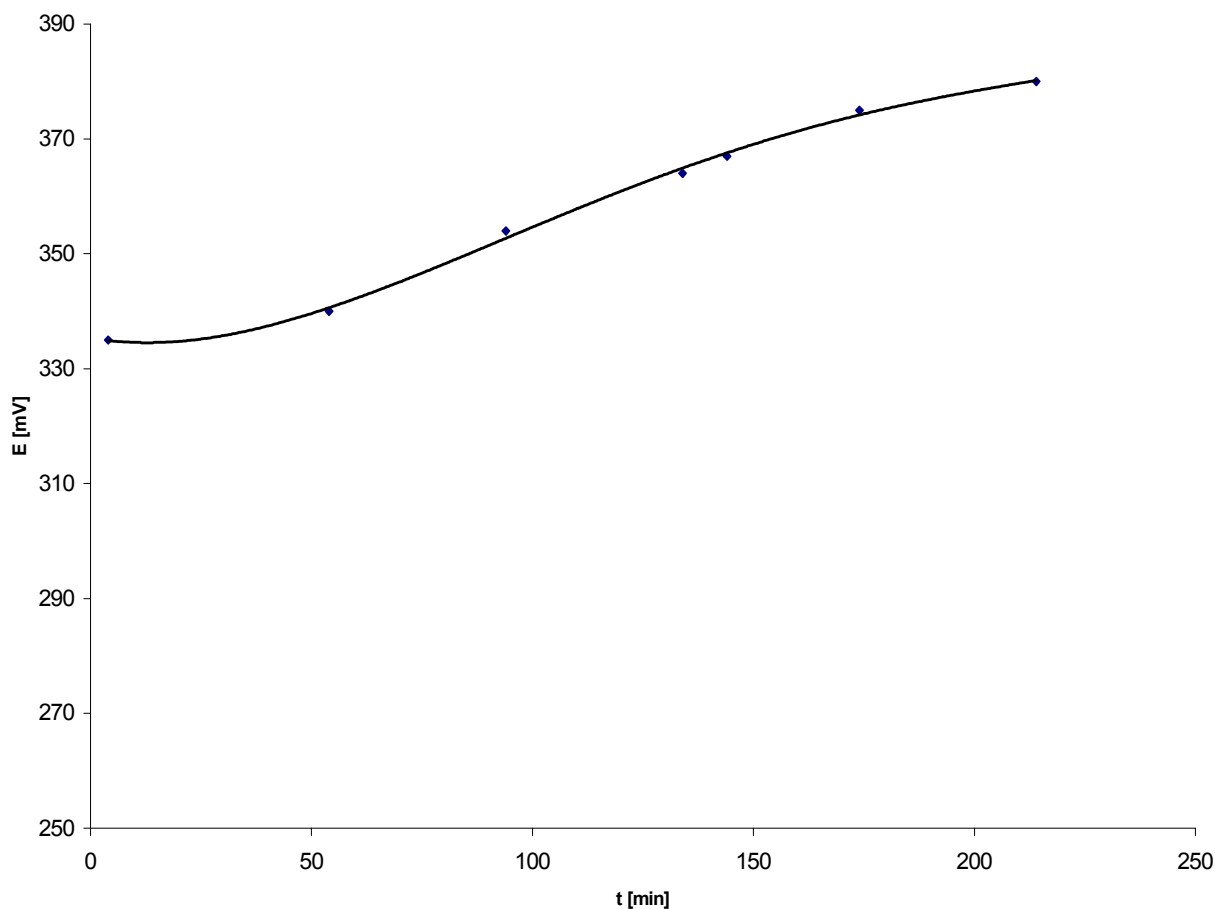
Tabulka XXIX

Časová závislost napětí článku (E) v roztoku A o počáteční koncentraci KMnO_4 $c_{\text{ox}} = 0,544 \text{ mol/l}$ a K_2MnO_4 $c_{\text{red}} = 0,061 \text{ mol/l}$ při teplotě 65,8°C

t [min]	4	54	94	134	144	174	214
E [mV]	335	340	354	364	367	375	380

Obrázek 26

Časová závislost napětí článku (E) v roztoku A o počáteční koncentraci KMnO_4 $c_{\text{ox}} = 0,544 \text{ mol/l}$ a K_2MnO_4 $c_{\text{red}} = 0,061 \text{ mol/l}$



Analýzou roztoku v ustáleném stavu ($t = 214 \text{ min}$) byla stanovena koncentrace mangananu $c_{\text{red}} = 0,054 \text{ mol/l}$ a manganistanu $c_{\text{ox}} = 0,618 \text{ mol/l}$.

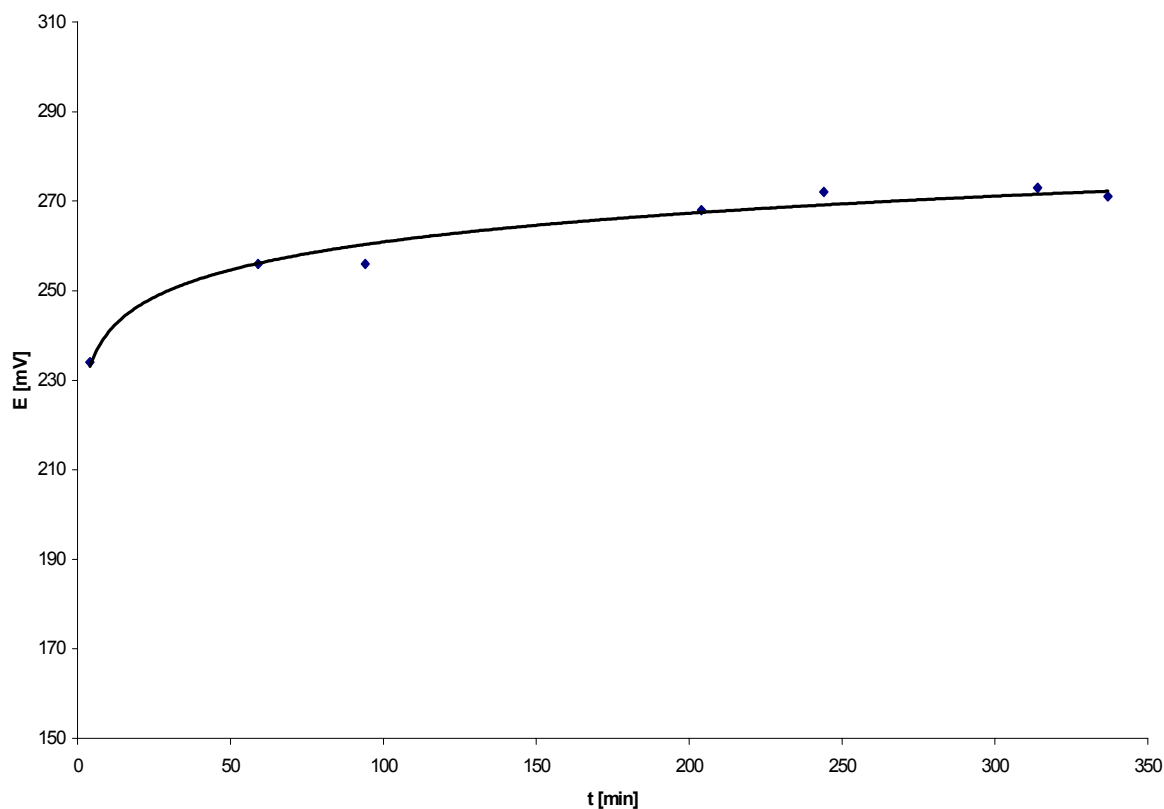
Tabulka XXX

Časová závislost napětí článku (E) v roztoku A o počáteční koncentraci KMnO_4 $c_{\text{ox}} = 0,061 \text{ mol/l}$ a K_2MnO_4 $c_{\text{red}} = 0,546 \text{ mol/l}$ při teplotě $65,5^\circ\text{C}$

t [min]	4	59	94	204	244	314	337
E [mV]	234	256	256	268	272	273	271

Obrázek 27

Časová závislost napětí článku (E) v roztoku A o počáteční koncentraci KMnO_4 $c_{\text{ox}} = 0,061 \text{ mol/l}$ a K_2MnO_4 $c_{\text{red}} = 0,546 \text{ mol/l}$



Analýzou roztoku v ustáleném stavu ($t = 339$ min) byla stanovena koncentrace mangananu $c_{\text{red}} = 0,4926$ mol/l a manganistanu $c_{\text{ox}} = 0,089$ mol/l.

5. Závěr

V diplomové práci byly řešeny dva základní úkoly. První z nich byla příprava manganičnanu a mangananu draselného jako standardu pro ověření analytických postupů navržených v diplomové práci Ž.Mesíkové pro analýzu tzv. manganové taveniny,

meziproduktů při výrobě manganistanu draselného ve Spolku pro chemickou a hutní výrobu, a.s. Ústí nad Labem. Manganan pak měl dále posloužit i při řešení druhého úkolu, kterým bylo ověření metody přímé potenciometrie k stanovení stupně přeměny při elektrolytické oxidaci alkalického roztoku mangananu draselného na manganistan ve zmíněné firmě.

Vzhledem k tomu, že předchozí syntézy manganičnanu z burelu a hydroxidu draselného nevedly k žádoucím výsledkům (výťažnost max. 19,08%, spékání reakční směsi), byl nyní ověřován postup vycházející z uhličitanu draselného a manganatého, kterým lze dospět k prakticky čistému produktu¹². V souladu s publikovanými údaji bylo zjištěno, že maximální výtěžnosti je dosaženo po 60 hodinách kalcinace reakční směsi, nicméně její hodnota nepřesáhla 60%. Důvodem byl zřejmě nedokonale vysušený vzduch přiváděný k oxidační reakci, neboť již stopy vlhkosti vedou k rozkladu manganičnanu na manganan a oxid manganičitý. Způsob sušení vzduchu, stejně jako chlazení produktu autoři doporučeného postupu neuvádějí, na základě vlastních zkušeností a ověřovacích experimentů byl pro sušení použit průchod přes koncentrovanou kyselinu sírovou, ze tří sledovaných způsobů chlazení produktu se jako nejvhodnější ukázalo chlazení v exsikátoru v atmosféře dusíku. Manganičnan draselný se navíc nepodařilo dlouhodobě uchovat,

po cca 8 týdnech od přípravy rentgenová difrakční analýza ukázala jen nepatrný obsah K_3MnO_4 v původním produktu.

Příprava mangananu draselného rozkladem manganistanu ve vroucím koncentrovaném roztoku hydroxidu draselného vedla k produktu obsahujícím cca. 85% mangananu, zbytek tvořily především alkálie uhličitanu a hydroxid draselný, které nelze od produktu oddělit, neboť manganan již ve slabě alkalickém prostředí disproportionuje na manganistan a oxid manganičitý. Vedle výsledků chemické analýzy potvrdily přijatelnou kvalitu mangananu i výsledky rentgenové difrakční analýzy. Při ověřování analytických postupů navržených pro analýzu manganové taveniny, byla prokázána jejich přijatelná reprodukovatelnost, relativní směrodatné odchylky obsahů jednotlivých složek byly menší než 5%. Pro hodnocení stupně přeměny výchozích manganových surovin na manganan, event. manganistan, lze jako vhodnou veličinu doporučit střední oxidační číslo manganu, metoda jeho stanovení je jednoduchá, rychlá a spolehlivá.

Přímá potenciometrie je jednoduchá, přístrojově nenáročná metoda, která je založena na měření poměru koncentrací oxidované a redukované složky redox systému, ve

studovaném případě jimi byly manganistan a manganan draselný. Bylo změřeno, že provedený systém platí za podmínek panujících v elektrolyzovaných loužích (koncentrace obou složek řádově jednotky a desítky g/l, teplota 65 °C, prostředí roztok KOH a K₂CO₃) platí lineární závislost mezi napětím článku (Pt – argentochloridová referentní elektroda) a logaritmem poměru koncentrací manganistanu a mangananu draselného. Dále pak bylo zjištěno, že v kalibračních roztocích se od počátku jejich přípravy ustavuje poměrně dlouho rovnovážný stav v důsledku pomalého rozpouštění jejich složek, zejména manganistanem, pravděpodobně v nich dochází i k oxidačně redukční reakci, v jejichž důsledku dochází k určitému poklesu koncentrace manganistanu. Tyto změny jsou patrné zejména u roztoků s velmi nízkými koncentracemi KMnO₄ u elektrolyzovaných louhů jsou tyto koncentrace podstatně vyšší, a proto by se zmíněná reakce na výsledcích měření elektromotorického napětí článku neměla projevit. Ze směrnice závislosti napětí na logaritmu koncentrace vyplývá, že ke změně napětí článku 1mV, což je citlivost odečtu napětí na použitém voltmetru, dojde při změně poměru koncentrací manganistan a manganan o 5%, což by podle slov pracovníků z výroby KMnO₄ ve Spolku mělo být pro provozní kontrolu průběhu oxidace manganových louhů v kaskádě elektrolyzérů postačující.

6. POUŽITÁ LITERATURA

1. Kirk-Othmer Encyklopedia of Chemical Technology, 3rd Ed., Vol.14. John Wiley, New York 1978, str. 857.
2. Gmelin Handbook Inorg. Chem., Syst. No 56. Springer-Verlang, Berlin 1975, str.111.
3. Remmy H.: Anorganická chemie, 2. díl. SNTL, Praha 1971, str. 244.
4. Ullmann's Encyklopedia of Industrial Chemistry, Vol. A16. VCH-Verlagsgesellschaft, Weinheim 1990, str. 78.
5. Lux H.: Z. Naturforsch. **1**, 1946, 281.
6. Scholder R., Fischer D. and Waterstradt H.: Z. Anorg. Allgem. Chem. **277**, 1954, 234.
7. Dictionary of Inorganic Compounds, 1st Ed., Vol. 3. Chapman & Hall, London 1992, str. 3576.
8. Záhonyi-Budó E., Simándi L.I.: Inorg. Chim. Acta. **248**, 1996, 81.
9. Pode J. S. F., Waters W. A.: J. Chem. Soc., 1956, 717.
10. Baronius W., Marcy J.: Chem. Tech., **18** (12), 1966, 723.
11. Peters H., Radeke K. H. and Till L.: Z. Anorg. Allgem. Chem. **346** (1-2), 1966, 1 (Chem. Abstr. **65**, 1966, 12924b).
12. Teske K., Lehmann H. A.: Chem. Tech. **17** (8), 1965,493 (Chem. Abstr. **63**, 1965, 14343q).
13. Lehmann H. A. and Teske K.: Z. Anorg. Allgem. Chem. **336** (3-4), 1965, 197.
14. Narita E., Mita M., Okabe T.: Nippon Kagaku Kaishi **2**, 1975, 281 (Chem. Abstr. **82**, 1975, 127012d).
15. Comprehensive Inorganic Chemistry, Vol.3. Pergamon Press, Oxford 1973, str. 809.
16. Cotton F. A., Wilkinson G.: Anorganická chemie. Academia, Praha 1974, str. 816.
17. Jensen K. A., Klemm W.: Z. Anorg. Allgem. Chem. **273**, 1938, 47.
18. Schlesinger H. I. Jackson, Cordrey E. E.: Ind. Eng. Chem. **15**, 1923, 53.
19. Gažo J. a kol.: Všeobecná a anorganická chémia. ALFA, Bratislava 1974, str. 816.

20. Kalous J., Renger F.: Analytická chemie I. VŠCHT Pardubice 1978.
21. Kucharský J., Šafařík L.: Titrace v nevodném prostředí. SNTL, Praha 1961, str. 362.
22. Šafařík L., Stránský Z.: Odměrná analýza v org. rozpouštědlech. SNTL, Praha 1982.
23. Heslop R. B., Jones K.: Anorganická chemie. SNTL, Praha 1982., str. 700.
24. Technologický reglement č. 2200/96, Spolek pro chemickou a hutní výrobu, a. s., Ústí nad Labem, 1996.
25. Hillebrand W. F., Lundel G.E.F., Bright H.A., Hoffman J.I.: Vybrané metody anorganické analýzy. SNTL, Praha 1958, str. 397.
26. Přibíl R.: Komplexometrie. SNTL, Praha 1977.
27. ČSN 684122: Chelatometrická metoda stanovení obsahu hlavní látky, článek 5.71. Schválena 17.6.1980.
28. Malát M.: Absorpční anorganická fotometrie. Academia, Praha 1973, str.667.
29. Encyklopedia of Analytical Science, Vol. 5.Academic Press., London 1995, str. 2783.
30. Zýka J. a kol.: Analytická příručka, 2. Díl. SNTL, Praha 1980.
31. Šmejkal Z.: Anorganické experimentální metody I..Univerzita Pardubice 1990, str. 43.
32. Nádvorník M.: Studium magnetických vlastností produktů oxidace MnS, NiS, a CuSCN parami halogenů., Kandidátská disertační práce, VŠCHT Pardubice 1976.
33. Brandová D. a kol.: Návodů pro laboratorní cvičení z anorganické technologie, VŠCHT Pardubice 1985.
34. Svoboda L: Analýza manganové taveniny. Zpráva Univerzity Pardubice , 1998
35. Slavík M.: Manganová tavenina a manganové louhy . Metody zkoušení. Příloha č 4 k PRS 9162/97, metoda zkoušení P-01. Spolek pro chemickou a hutní výrobu, a. s., Ústí nad Labem, 1997.
36. Slavík M.: Manganová tavenina a manganové louhy . Metody zkoušení. Příloha č 4 k PRS 9162/97, metoda zkoušení P-07. Spolek pro chemickou a hutní výrobu, a. s., Ústí nad Labem, 1997.
37. Hans F.S.,Ludwig G.W.: Paramagnetic Resonance. Vol.1. Academia, New York 1963, str. 130.

38. Číhalík Jaroslav: Potenciometrie. Nakladatelství ČS akademie věd, Praha 1961
39. Mesíková Žaneta : Analýza mangananu draselného. Diplomová práce, Univerzita Pardubice, 1999.
40. Lauruchyna A.K., Jukina L.V.: Analitičeskaja chimija manganca, Moskva 1974
41. Jurczyk J., Lanz G., Wemme H.:
42. Koch G.: Analytische chemie des mangans, New York
43. Scribner W. G., Rao P.K., Talanta 11, 703 (1964)
44. Zvenigorodskaja V.M., Zav. lab. 12, 152 (1946)
45. Kurganov G.V., Poljašov V.A., Charlamov I.P.: Zav. lab. 18, 559 (1952)
46. Alfaro H., Doležal J., Zýka J.: Z. anal. chemie 781,365 (1967)
47. Lingan J.J., Davis D.E.: Anal. chim. acta 15, 201 (1956)
48. Fritz J. S., Garralda B.B.: Anal. chem. 36, 737 (1964)

Údaje pro knihovnickou databázi

Název práce	Mezioperační analytická kontrola při výrobě manganistanu draselného
Autor práce	Josef Tupec
Obor	Anorganická technologie
Rok obhajoby	2001
Vedoucí práce	Doc. Ing. Ladislav Svoboda CSc.
Anotace	Práce shnuje možnosti přípravy a analýzy mangananu a manganičnanu draselného
Klíčová slova	Manganičnan draselný, manganan draselný, manganistan draselný

