

Stanisław T. Kołaczkowski

Lidia Zgoła

## UTLENIANIE JONU MANGANAWEGO TLENEM POWIETRZA

## Streszczenie

Przeprowadzono proces utleniania jonów  $Mn^{2+}$  tlenem powietrza przy pH w zakresie 0...12,5. Wyniki badań wykazały, że  $Mn^{II}$  utlenia się już przy  $pH=2,2$ , 50%  $Mn^{II}$  utleniło się przy  $pH=7,0$ , a 100%  $Mn^{II}$  utleniło się po dodaniu NaOH do roztworu  $MnSO_4$  w ilości odpowiadającej stechiometrycznie ilości  $MnSO_4$  w roztworze roboczym. Może to potwierdzić hipotezę, że utlenia się nie jon  $Mn^{2+}$  lecz  $Mn^{II}(OH)_2$ .

## Summary

The proces of  $Mn^{2+}$  oxygenation with air oxygen has been investigated in the pH range from 0,0 to 12,5. The beginning of this process is stated by  $pH=2,2$ , 50%  $Mn^{II}$  is oxydized by  $pH=7,0$ , and 100% by NaOH added in a stoichiometric quantity to full precipitation of  $Mn(OH)_2$ . This fact can prove the hypothesis, the oxygenation of  $Mn^{II}$  with air is a topochemical one, namely an oxidation of  $Mn^{II}(OH)_2$  and not of the manganese (II) ion —  $Mn^{2+}$ .

## Wstęp

Mangan występuje w wodach naturalnych bardzo często i raczej wyjątkowo nie znajdujemy go w wodzie, zwłaszcza w podziemnej, w której zazwyczaj towarzyszy związkom żelaza. Bywają, choć rzadko, wody w których występuje bez żelaza, przynajmniej w ilościach oznaczalnych w zwykłej analizie sanitarnej.

Stężenia manganu w wodzie podziemnej mieszczą się najczęściej w granicach od ułamków  $mg/dm^3$  do kilku  $mg/dm^3$ , choć zdarzają się wody w których mangan występuje w ilościach większych, do kilkunastu  $mg/dm^3$ . Znane są przypadki jak np. w „katastrofie wrocławskiej” w roku 1906, kiedy to zawartość manganu w wodzie studziennej tamtejszych wodociągów wzrosła gwałtownie w ciągu kilku godzin do kilkudziesięciu  $mg/dm^3$ .

Obecność związków manganu w wodzie wodociągowej jest niepożądana, gdyż przy zawartości już powyżej  $0,1 mg/dm^3$  występuje szereg ujem-

nych skutków np. wskutek wytrącania się  $MnO_2$  w czasie prania, bielizna nabiera barwy żółto-brunatnej, powstają brunatne plamy, w fabrykach krochmalu, celulozy, papieru, włókien, przędzy itp. nie osiąga się śnieżnobiałej barwy produktów, przemysł fotograficzny i tranzystorowy wymaga wody całkowicie wolnej od manganu. Dla wody pitnej norma dopuszcza maksymalnie  $0,1 \text{ mg Mn/dm}^3$  [1].

### 1. Przechodzenie Mn do wody

Mangan przechodzi do wód podziemnych na drodze chemicznej przez rozpuszczanie minerałów zawierających mangan, w obecności dwutlenku węgla bardzo często obecnego w wodach głębokich. W wodach powierzchniowych mangan ze związków organicznych pochodzących ze szczątków organizmów roślinnych i zwierzęcych nagromadzonych na dnie przechodzi do wody na drodze biochemicznej pod wpływem bakterii bez-tlenowych, które rozkładając materię organiczną, wytwarzają środowisko redukujące a wydzielany jednocześnie  $CO_2$  ułatwia przechodzenie manganu do wody w postaci  $Mn^{2+}$  w równowadze z jonem  $HCO_3^-$ .

Bywają również wody w których jon manganawy znajduje się w równowadze z jonem siarczanowym. Jest to możliwe jako skutek procesu biochemicznego utleniania siarczków czy siarkowodoru do siarczanów. Powstaje środowisko silnie kwaśne, które powoduje przechodzenie nierozpuszczalnych związków manganu do roztworu.

### 2. Usuwanie manganu z wody

Obniżenie zawartości manganu w wodzie do wymaganych granic osiąga się w technice wodociągowej przez napowietrzanie i filtrowanie wody przy czym mangan usuwa się z wody jednocześnie z żelazem, choć proces usuwania manganu ma nieco inny przebieg. Powszechnie panuje pogląd, że mangan daje się usuwać z wody jedynie w środowisku alkalicznym.

Klaczko [2] podaje, że proces utleniania manganu zaczyna przebiegać przy pH około 9,5 a poniżej  $pH = 8$  proces ten nie zachodzi bez katalizatorów.

Podobnie Schilling [3] mówi, że w dobrze napowietrzanej wodzie zakalizowanej  $Ca(OH)_2$  lub  $NaOH$  do  $pH 9 \div 10$  dopiero następuje utlenienie  $Mn(II)$  do  $Mn(IV)$ . Wiadomo, że dla zatrzymania związków manganu w złożu filtracyjnym ziarna tego złoża muszą być pokryte otoczką  $MnO_2$  lub uwodnionych tlenków manganu czterowartościowego, dlatego też świeże złożo piaskowe używane do odżelaziania i odmaganiania wody dobrze zatrzymuje związki żelaza natomiast mangan przechodzi do filtratu tak długo, aż nie wytworzy się wspomniana otoczka. Dla przyspie-



szenia tego procesu stosuje się sztuczne wytrącanie  $MnO_2$  lub  $MnO/OH/2$  przez zalanie złoża roztworem  $KMnO_4$  ewentualnie z dodatkiem ługu lub substancji organicznej jako reduktora.

Usuwanie manganu z wody napotyka niekiedy na trudności, którym usiłuje się zaradzić przez stosowanie silnych utleniaczy chemicznych, np. chloru, ozonu, dwutlenku chloru. Tą drogą można utleniać jon manganawy  $Mn^{2+}$ , zdarza się jednak, że utlenianie posuwa się za daleko, aż do  $Mn(VII)$  i wówczas — niestety — filtr, nawet uaktywniony, manganu nie zatrzymuje. Można w tym przypadku stosować również koagulację, jednak zabieg ten wymaga dodatkowych urządzeń i chemikalii.

### 3. Cel badań

Z wcześniejszych badań Kołaczekowskiego i Żurawskiego [4] nad utlenianiem jonu żelazawego w obecności jonów  $SO_4^{2-}$  wynikało, że utlenianie to zachodziło niezależnie od pH w określonych granicach i odbywało się wg A. Krausego topochemicznie [5]. Utleniał się mianowicie nie jon  $Fe^{2+}$  lecz jedynie wytrącony  $Fe/OH/2$  co łatwo jest sprawdzić np. przedmuchiując roztwór  $FeSO_4$  w którym jon  $Fe^{2+}$  nie utlenia się. Podobne wyniki uzyskano utleniając jon  $Fe^{2+}$  w obecności  $CO_2$  a więc i jonów  $HCO_3^-$  [5].

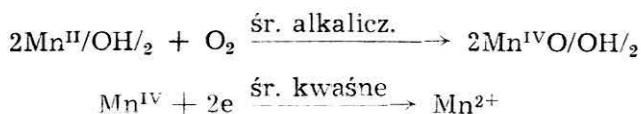
Narzucało się pytanie czy i utlenianie manganu dwuwartościowego nie zachodzi podobnie.

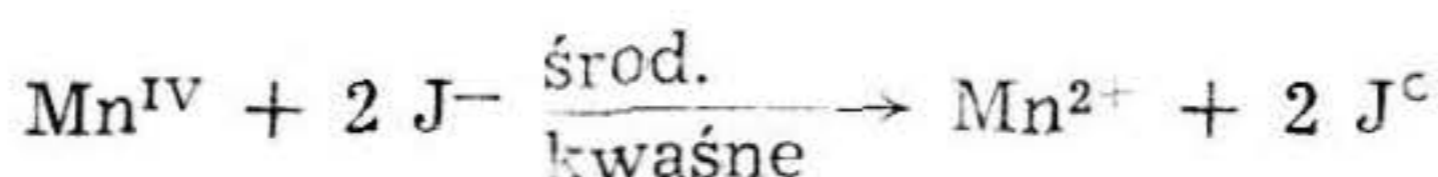
Celem tej pracy było bliższe zbadanie tego procesu, bowiem lepsze jego poznanie powinno ułatwić znalezienie i stosowanie skutecznych, prostych metod usuwania manganu z wody.

### 4. Metodyka badań

Wiadomo, że najtrudniej rozpuszczalnym związkiem manganu jest  $MnO_2$ , który powstaje również w trakcie odmanganiania wody i osadza się na ziarnach piasku filtracyjnego katalizując utlenianie dalszych ilości manganu zawartego w wodzie (p. wyżej pkt. 2).

W metodzie oznaczania tlenu wg Winklera tlen zawarty w wodzie zostaje ilościowo związany w środowisku silnie alkalicznym ( $pH \sim 14$ ) przez wytrącający się  $Mn^{II}/OH/2$ , który przechodzi w oksywodorotlenek  $Mn^{IV}$ . Po zakwaszeniu ( $pH \sim 0$ )  $Mn^{IV}$  z łatwością pobiera 2 elektrony od jonu jodkowego i wydziela się wolny jod ściśle proporcjonalnie do ilości zawartego w wodzie tlenu.





Wydzielony jod odmiareczkowujemy tiosiarczanem.

W poszukiwaniu sposobu oznaczania ilości utlenionego manganu zastosowano następującą metodę:

Sporządzono „roztwór podstawowy”  $\text{MnSO}_4$  p.a. zawierający 17,6 g  $\text{Mn}/\text{dm}^3$  i stabilizowano go dodając 7 ml stężonego  $\text{H}_2\text{SO}_4$  p.a. na litr roztworu podstawowego. Roztwór taki nie utleniał się nawet w ciągu długiego okresu przechowywania. Z tego roztworu sporządzono „roztwory robocze” zawierające 1000 mg  $\text{Mn}/\text{dm}^3$ , przez rozcieńczanie.

Utlenianie manganu w roztworze roboczym odbywało się w układzie otwartym:

1,5  $\text{dm}^3$  „roztworu roboczego”  $\text{MnSO}_4$ , mieszano mieszadłem magnetycznym i wdmuchiwno tlen z butli stalowej przez filtr (kostka z masy porowatej) umieszczony 2 cm nad dnem zlewki. Do roztworu  $\text{MnSO}_4$  roboczego dodawano porcjami po 2 ml 1 n  $\text{NaOH}$ , co odpowiadało 80 mg  $\text{NaOH}$ , w celu wytrącenia równoważnej ilości  $\text{Mn}/\text{OH}/_2$  tj. 110 mg  $\text{Mn}^{2+}$ . Ilość wtłoczonego tlenu była regulowana zaworem redukcyjnym i wynosiła 80  $\text{dm}^3/\text{h}$ .

Próby pobierano po czasie  $t = 0', 10' \text{ i } 20'$  po dodaniu ługu.

### Pomiar pH

W ciągu całego procesu utleniania  $\text{Mn}^{2+}$  prowadzono pomiary pH. Początkowo pH oznaczano okresowo, po każdorazowym dodatku  $\text{NaOH}$ , bez korzystania z rejestratora, stwierdzono jednak, że pH roztworów utlenianych bardzo się zmienia. Wobec tego w dalszych pomiarach używano pH — grafu firmy „Radiometer” a elektrodę z uwagi na osiadanie na niej powłoczki  $\text{Mn}/\text{OH}/_4$  osłaniano porowatą osłonką polietylenową. Uzyskano tym sposobem dużą stabilność pomiaru. Ponadto zmierzono pH podstawowych substancji badanych:

pH — roztworu wodnego  $\text{MnSO}_4$  wynosiło 3,1,

pH — zawiesiny czystego  $\text{Mn}/\text{OH}/_2$  w wodzie mierzone w sferze azotu, z uwagi na jego łatwą utlenialność, wynosiło 9,2,

pH — produktu utleniania zawiesiny  $\text{MnO}(\text{OH})_2^{\text{IV}}$  lub  $\text{Mn}/\text{OH}/_4$ , wynosiło 9,7.

### 5. Omówienie wyników

Wyniki pomiarów przedstawiono w tabeli nr 1. W kolumnie 2 podano ilość mg  $\text{NaOH}$  dodanego do roztworu roboczego, w kolumnie 3 podano stosunek stechiometryczny  $\text{Mn}$  do dodawanego  $\text{NaOH}$ , przy czym jak z kolumny tej wynika, odliczono tu ilości ługu przypadające na kwas

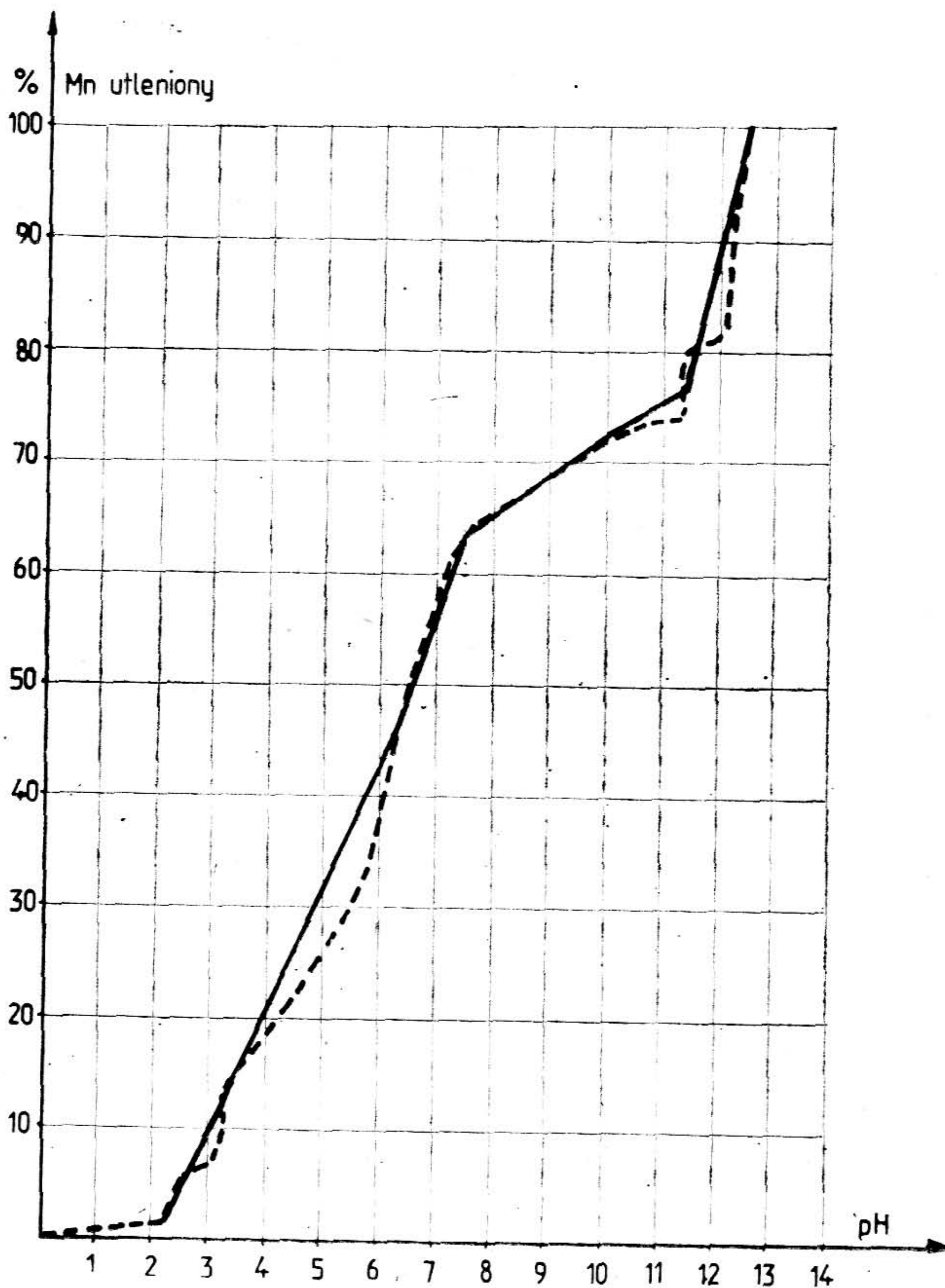
ILOŚĆ  $Mn^{2+}$  UTLENIONEGO TLENIEM W UKŁADZIE OTWARTYM  
W RÓŻNYM STOSUNKU RÓWNOWAŻNIKOWYM  $MnSO_4 : NaOH$

Tabela 1

Lp.	NaOH dodany w mg	Stosunek równoważni- kowy $MnSO_4 : NaOH$	pH	Powstały teoretycznie obliczany $Mn(OH)_2$ mg $Mn/dm^3$	Ilość $Mn^{IV}$ powstałego w trakcie			Praktycznie utleniło się % Mn	Teoretyczna ilość $Mn^{IV}$ która mogła powstać po zobojętnie- niu $MnSO_4$ NaOH % Mn
					t=0	t=10	t=20		
1	80		2,2		12,3	15,0	20,5	2,05	
2	160		2,3		20,5	27,5	37,0	3,70	
3	240		2,4		37,0	37,0	38,0	3,80	
4	320		2,4		40,0	40,0	42,5	4,20	
5	400		2,6		45,5	48,0	51,0	5,10	
6	480		2,75		52,0	52,0	63,0	6,30	
7	560		3,1		63,0	66,0	74,0	7,40	
8	640		3,3		74,0	74,0	101,5	10,15	
9	720		3,3		101,5	109,5	109,5	10,95	
10	800	1:0,05	3,3	51,98	110,5	110,0	115,5	11,55	5,19
11	880	1:0,10	3,3	106,90	123,5	132,0	133,5	13,35	10,69
12	960	1:0,16	5,8	161,9	235,0	323,0	332,5	33,25	16,19
13	1040	1:0,21	6,3	216,8	384,5	442,0	454,5	45,45	21,68
14	1120	1:0,27	7,5	271,7	546,0	614,5	634,0	63,40	27,17
15	1200	1:0,32	10,0	326,6	692,0	701,4	717,0	71,70	32,66
16	1280	1:0,38	11,4	381,5	717,0	728,0	737,5	73,75	38,15
17	1360	1:0,43	11,4	436,4	741,1	759,0	769,0	76,90	43,64
18	1440	1:0,49	11,5	491,3	774,5	796,5	799,3	79,93	49,13
19	1520	1:0,55	11,7	546,2	796,5	800,2	801,0	80,10	54,62
20	1600	1:0,60	11,9	601,1	812,5	812,5	820,5	82,05	60,11
21	2000	1:0,82	12,15	820,7	820,5	820,5	820,5	82,05	82,07
22	2160	1:0,93	12,30	930,5	928,0	930,0	930,0	93,00	93,05
23	2320	1:1,04	12,5	1000,0	990,0	994,0	994,0	99,40	100,00

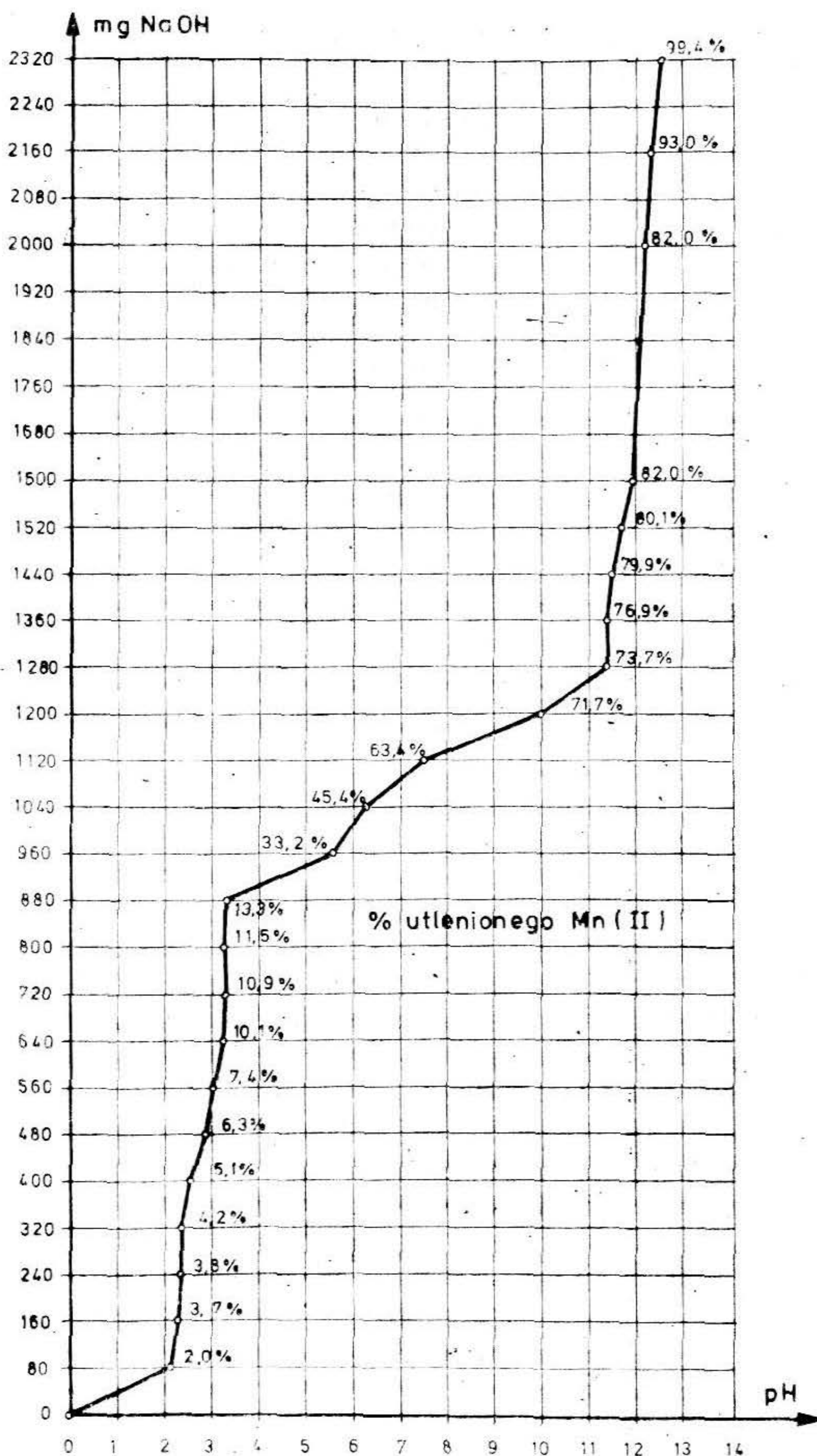


siarkowy dodany uprzednio do roztworu podstawowego celem jego całkowitej stabilizacji a mianowicie: do 1 roztworu podstawowego dodano 12,36 g  $H_2SO_4$  100% co odpowiada 1.053 g  $H_2SO_4$  na 1 dm<sup>3</sup> roztworu robo-



Wykres 1. Utlenianie Mn(II) w zależności od pH

czego. Dla zobojętnienia tej ilości kwasu siarkowego należy zużyć 21,49 cm<sup>3</sup> NaOH 1 n.



Wykres 2. Zależność pH roztworu MnSO<sub>4</sub> od ilości dodanego ługu



Przebieg utleniania Mn dobrze widoczny jest na wykresie 1: wbrew danym literaturowym już przy pH 2,2 rozpoczął się proces utleniania manganu i wynosił około 2%. Przy stosunkowo małej zmianie pH od 2,2 do 3,3 utleniło się ponad 13% Mn, przy pH 6,3 utleniło się ponad 45%, przy pH 7,5 — ponad 63% manganu.

Dalsze porcje dodawanego NaOH zmieniały znacznie pH (od 7,5 do 11,4 przy dodaniu 160 mg NaOH), natomiast ilość utlenianego manganu wzrosło zaledwie o 12% osiągając wartość ca 75% przy pH = 11,4. Od tego punktu każdy dodatek ługu powodował niewielkie stosunkowo zmiany pH i procentu utleniania się manganu, gdyż dodatek 400 mg NaOH zmienił pH o 0,25 a ilość utlenianego manganu pozostała bez zmiany i dopiero dalsze 4 dawki NaOH po 80 mg spowodowały podwyższenie pH do 12,5 i prawie 100% utlenienia Mn<sup>II</sup>.

Zmiany pH w zależności od ilości dodanego ługu dobrze ilustruje wykres nr 2.

Wynika stąd, że przebieg procesu utleniania Mn<sup>II</sup> był nierównomierny i najgwałtowniej przebiegał w zakresie pH = 3,3 ... 7,5 osiągając 50% manganu.

Na uwagę zasługuje również fakt zupełnej zgodności ilości utlenionego manganu z teoretycznie obliczoną, przy pH powyżej 12, gdy stosunek stechiometryczny MnSO<sub>4</sub> : NaOH = 1 : 0,82 ... 1 : 1,04.

### Wnioski

1. Jak z powyższych pomiarów wynika, jon manganawy, który nie utleniał się przy pH = 0, przy pH w granicach od 2,2 do 7,5 utleniał się w ponad 60% a całkowite utlenienie Mn<sup>II</sup> nastąpiło przy stosunku Mn : NaOH równym 1 : 1 czyli w momencie gdy wszystkie siarczany manganawy powinien przejść w wodorotlenek manganawy. Świadczy to — mimo niewątpliwych różnic w przebiegu reakcji — o pewnym podobieństwie utleniania jonów Fe<sup>2+</sup> i Mn<sup>2+</sup>, różnice zaś wynikać mogą między innymi stąd, że mangan z dwuwartościowego utleniać się może do trój- i czterowartościowego.
2. Nie bez znaczenia jest fakt, że odczyn zawiesiny Mn/OH<sub>2</sub> wynosi 9,2 a produktu utleniania — 9,7. Ma to niewątpliwie poważny wpływ na pH środowiska, w którym proces utleniania się odbywał.
3. Utlenianie Mn<sup>II</sup> w zakresie pH = 3,3 ... 11,5 wymagałoby dalszych dokładnych badań, gdyż właśnie w tym zakresie utlenianie manganu wzrosło z 13% do 80%.



## SPIS LITERATURY

- [1]. Dziennik Ustaw PRL, nr 59 z 21.XII.1961, poz. 333, Rozporządzenie Min. Zdrowia i Opieki Społecznej z dnia 16.XI.1961, o wodzie do picia.
- [2]. Klaczko W. A., Apelcin F. E., *Podgatowka wody dla promyszlennogo i gorodzkiego wodosnabżenija*.
- [3]. Schilling K., *Mangan in der Wasserchemie*, Vom Wasser, tom XXVIII, 1961, s. 188—202.
- [4]. Kołaczkowski S. T., Żurawski P. B., *Verlauf der Oxydation von Fe<sup>2+</sup> mit Luftsauerstoff*. Fortschritte der Wasserchemie. H. 1, Akademie Verlag Berlin, 1964.
- [5]. Krause A., Kołaczkowski S. T., Żurawski B., *pH — Änderungen während der Oxydation von gefälltem Fe(OH)<sub>2</sub> mit Luftsauerstoff*, Z. anorg. allg. Chemie, 326 (1963), s. 209—215.
- [6]. Kołaczkowski S. T., Byczyński H., *Über die Oxydation von Eisen (II) — hydrogencarbonatlösungen mit Luftsauerstoff*. Z. anorg. allg. Chemie, 342 (1966), s. 103—107.