

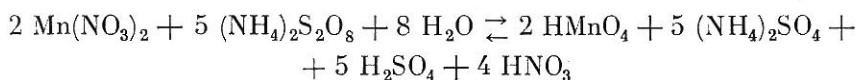
Új kloridtűrő katalizátor mangán-mikroelem meghatározáshoz

SZÉKELY ÁKOS

OMMI Fiziko-Kémiai Laboratórium, Budapest

A növények egészséges fejlődése szempontjából az egyik legfontosabb mikroelem a mangán. Éppen ezért, a mikroelemek közül a mangánt határozzák meg leggyakrabban, talajokból, növényekből, trágyákból és vizekből.

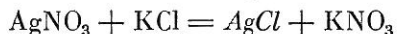
A legelterjedtebb mangánmeghatározási módszer — melyet Talaj- és trágyavizsgálati módszerkönyvünk is közöl — a mangánnak permanganát alakban történő fotometrikus meghatározása [1]. A módszer elve az, hogy a Mn^{++} ionok, oxidáló anyagok jelenlétében — erre a célra legelterjedtebben perszulfátot használnak — részlegesen permanganát: MnO_4^- ionokká oxidálódnak. A keletkező permanganát lila színe, arányos a mangán koncentrációval — természetesen csak abban az esetben —, ha az oxidáció teljes.



Az oxidáció teljessé tételéhez *katalizátor* szükséges.

Katalizátorként 4–5%-os $AgNO_3$ oldatot használnak, a mangánnak permanganáttá való oxidálódását ugyanis az Ag^+ ionok katalizálják. A fentiekből következnek a mangánvizsgálati nehézségek, különösen talaj és vizek mangántartalmának vizsgálata esetén.

A vizsgálati anyagnak, illetve oldatnak, klorid- iont nem szabad tartalmaznia, mivel az, az oxidációt katalizáló Ag^+ ionokat kicsapja.

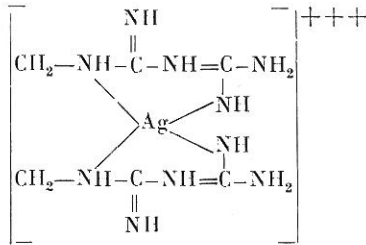


A klorid, a talajokban előforduló ionok között az egyik legkönnyebben kimosódó és legkevésbé adszorbeálódó ionok közé tartozik, ezért a talajvizek majdnem mindig tartalmaznak annyi kloridot, mint mangánt, sőt sok esetben annál jóval többet.

Az irodalom a kloridok elűzésére kénsavas bepárlást ajánl, azaz tömény kénsavval való melegítést, a fehér kéntrioxid-gőzök megjelenéséig [1]. Mindig marad azonban annyi klorid vissza a bepárlás után is, amely még zavarja a meghatározást, csak többszöri ismételt bepárlás vezet eredményre, amely azonban nagyon hosszadalmassá és az állandó kénsavgőzök miatt kellemetlenné teszi a meghatározást. Nem adnak megbízható eredményeket a klorid-lecsapásos módszerek sem [5], a klorid nagy oldhatósága miatt, más oxidálószeret használva pedig egyéb problémák nehezítik a meghatározást [3]. Mivel egyébként az oxidációs mangán meghatározás perszulfáttal kiváló módszer — mangánra rendkívül szelektív, és a legelterjedtebb eljárás — úgy véltük érdemes a módszer katalizátor problémájával foglalkozni.

Kísérleti rész

A szakirodalom keveset foglalkozik a mangánoxidáció katalízisének hatásmechanizmusával [4]. Pinkus és Ramakers szerint [3] az ezüst úgy katalizálja a reakciót, hogy átmenetileg ezüstperoxidok képződnek.



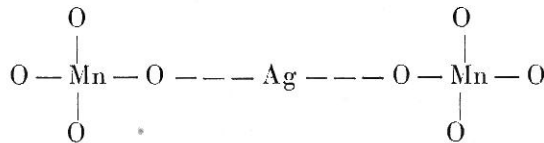
1. ábra

Az ezüst perszulfátos oxidációjára keletkező többértékű ezüst, komplexként stabilizálva

Az újabb irodalmi adatok szerint [2], az ezüst éppen oxidáló anyagokkal szemben, szokatlan vegyértékállapotokkal is reagál, melyek komplexképződéssel stabilizálódhatnak. Cériammonitrátos oxidációval szemben az ezüst kétértékűvé oxidálódhat és ezen formája dipiridillel stabilizálható.

A mi esetünkben rendkívül érdekes, hogy az ezüst, perszulfátos oxidáció segítségével, többértékűvé alakulhat, melynek etilénbiquanidkomplexe nagyon stabil.

Nagy a valószínűsége annak, hogy a különben nem állandó magasabb értékű ezüst ún. *hidaktiválós katalizist* végez:



Amennyiben a fenti munkafeltételek helyesek, az oxidációt azon fém katalizálja, mely az alábbi feltételeknek tesz eleget: a) nehézfém, b) oxidációra instabil magasabb vegyértékkel reagál c) komplexképzésre hajlamos.

A katalizátor keresés feladata a fentiek alapján már konkrétan le volt határolva, a kutatás *per analogiam* feladattá egyszerűsödött, kibővítve azzal a kitételrel, hogy az új katalizátor, anionokkal, főleg kloriddal, ne adjon csapadékot.

A fentiek alapján számos fémet próbáltunk ki, katalizátor szempontjából. Nagyon sok fém katalizálja is az oxidációt, azonban nem permanganátig, hanem mangánoxidig, melyet nagyfokú állandóság és nagyon csekély oldhatóság jellemz. Részleges oxidáció esetében, a mangán egy része csak dioxidig oxidálódik, amely kolloid állapotban oldva marad, és a permanganát oldatnak barnás színárnyalatot ad. Sok esetben ez az ezüst katalizátornál is előfordul, természetesen ha az ilyen barnás-lila oldatot használjuk mérésre, rossz adatokat kapunk.

Munkánk folyamán az új katalizátor anyagot megtaláltuk, kobalt és réz só formájában. A feltételeknek az új katalizátor teljes mértékben megfelel. Az új katalizátorral nemcsak az elemző munka könnyebbedett meg, hanem beigazolódott az ezüst katalizáló szerepének mechanizmusa is.

A kobalt és réz sók közismerten hajlamosak komplexképzésre, és változó vegyértékükkel előnyösen tudták befolyásolni az elektron átadásos folyamatokat is, mint amilyen végső esetben a mangán oxidációja:



Az új katalizátor minőségileg is jobb a réginél. Katalizátor határfok vizsgálatokat végeztünk a következőképpen: Pontosan adagolt mangán-mérőoldatokat

oxidáltunk permanganáttá ezüst és az új katalizátor jelenlétében. Kiszámítottuk, hogy az eredetileg adagolt mangán hány %₀-át kaptuk vissza permanganát formájában. Ilyen esetekben az adagolt mangán mennyiségét 100%₀-nak vettük. Ezüst katalizátor esetében a mangánt 90—95%₀-ban kaptuk vissza, míg az új, katalizátor esetében a határfok: 95—100%₀ volt. A katalizátor jobb működését talajok esetében, az 1. táblázat adatai is mutatják.

1. táblázat

Összehasonlító mangánvizsgálatok ezüst- és keverék-katalizátorral

(1) Sor- szám	(2) Szármarzási hely	(3) Talajtípus	(4) Mangántartalom		(5)
			ezüst	keverék	Mn % ₀ -ban
					katalizátorral
1	Mosonmagyaróvár	rétiöntés	0,048		0,050
2	Sopron	podzol „A”	0,004		0,005
3	Sopron	podzol „B”	0,250		0,300
4	Sopron	podzol „C”	0,085		0,090
5	Apaj	szoloncsákos-szolonyc	0,074		0,080
6	Besenyszög	réti-szolonyc	0,190		0,200
7	Mezőhegyes	réti-csernozjem	0,150		0,150
8	Hanság	láp (savanyú)	0,045		0,050
9	Hanság	láp (meszes)	0,018		0,019
10	Nagyberek	kotu	0,078		0,080

A módszer leírása

A mangán meghatározása teljesen azonos a Módszerkönyvben leírt mangán meghatározással (1). A változtatás csupán annyi, hogy elmarad a tömény kénsavval való főzés, a kloridok elűzése miatt, és 2 ml ezüstkatalizátor helyett 2 ml keverék-katalizátort használunk. *Keverék-katalizátor készítése:* Főzőpohárban kb. 50 ml deszt. vízben feloldunk 2 g rézszulfátot (CuSO₄ · 5 aq), oldódás után, vízzel hígítunk kb. 70 ml-re és az oldatban feloldunk 1 g kobaltszulfátot (CoSO₄ · 0—7 aq), amennyiben kobaltszulfát nincs, kobaltammonszulfát is használható. Az oldatot 100 ml-es mérőlombikba mossuk át, és jelig töltjük. A katalizátor kloridtűrése: 1000 mikrog Cl⁻/50 ml.

Összefoglalás

A mangán mikroelem legelterjedtebb meghatározása permanganát alakban történik perszulfátos oxidáció után, ezüstkatalizátor jelenlétében.

A fenti anyagokból a kioldás folyamán sok klorid oldódik ki, mert ez az egyik legkönnyebben oldódó anion. A klorid az ezüstkatalizátort kicsapja, így vagy egyáltalán nem, vagy rossz eredményt kapunk. A klorid kénsavas elűzése hosszadalmas és egészségtelen, a kloridok kicsapása szintén hosszadalmas, annak kiváló oldódása miatt. Egyéb oxidáló anyagok használatánál más nehézségek merülnek fel. Ezért célszerű volt új kloridtűrő katalizátor megkeresése, melyet a kobalt és réz alakjában meg is találtunk. Egyben megerősítést nyert az a feltevésünk, hogy a mangán oxidációját olyan nehézfém katalizálja, mely komplexképzésre hajlamos és oxidációra instabil vegyértékváltozásokkal reagál.

Érkezett: 1963 október 19.

Irodalom

- [1] BALLENEGGER, R. & DI GLÉRIA, J.: Talaj- és trágyavizsgáló módszerek. Mezőgazd. Kiadó. Budapest. 1962.
- [2] BECK, N.: Komplex vegyületek kémiája. Mérnöki Továbbképző. Budapest. 1961.
- [3] LANGE, B.: Kolorimetrische Analyse. Verl. Chemie. GmbH. Berlin. 1942.
- [4] RAMMOS, H. & GUERRERO, H.: Untersuchungen über die Silberkatalisatoren. Z. Anal. Chem. **8**. 324. 1957.
- [5] THUN, R. & HERMANN, R.: Die Untersuchung von Böden. Methodenbuch. Band I. Verl. Neumann. Berlin. 1955.

Новый катализатор не реагирующий с хлоридами, применяемый при определении марганца

A. СЕКЕЙ

Лаборатория физической химии государственного института по контролю качества почв и с. х. продукции, Будапешт

Резюме

Наиболее распространенным методом определения микроэлемента марганца является персульфатный метод, где окисление марганца проводится в присутствии серебра (катализатор).

Определение содержания марганца в растениях, почвах, удобрениях и водах очень важно. При извлечении марганца из вышеуказанных веществ, растворяется одновременно и хлорид, как наиболее растворимый анион. Хлорид осаждает серебро, поэтому нельзя получить достоверные результаты.

Удаление хлоридов серной кислотой требует много времени и опасно для здоровья осаждение хлоридов трудоемкий процесс, вследствие хорошей их растворимости. Применение других окислителей вызывает трудности иного характера. Поэтому необходимо было найти новый катализатор не реагирующий с хлоридами. Такими катализаторами являются кобальт и медь. Предварительные исследования показали, что окисление марганца катализируется таким тяжелым металлом, который пригоден для образования комплексных соединений и реагирует на окисление путем нестабильного изменения валентности.

Табл. 1. Сравнительные исследования в присутствии катализатора серебра и смешанных катализаторов. (1) Порядковый номер. (2) Место взятия образца. (3) Почвенный тип. (4) Процентное содержание марганца в присутствии серебра. (5) Процентное содержание марганца в присутствии смешанного катализатора.

A New Chloride-Tolerant Catalyst to Determine Mangan Micro-nutrient

A. SZÉKELY

National Institute for Agricultural Quality Testing, Physico-Chemical Laboratory, Budapest

Summary

The most widespread determination of the manganese micro-nutrient is that conducted in the form of permanganate after persulfate oxidation in the presence of silver catalyzer.

Determination of manganese content in plants, soils, fertilizers and waters is highly important and very widespread. From the above substances during dissolution a high amount of chlorides is released because this is one of the most readily soluble anion. Chloride precipitates the silver catalyzer and thus unreliable results or no results at all are obtained. Expulsion of chloride with sulphuric acid is a lengthy and unhygienic process; precipitation of chlorides also takes much time because they are so readily soluble. With the use of other oxidants other kinds of difficulties arise. Therefore it seemed proper to search for a new chloride-tolerant catalyzer which the author has found in cobalt and copper. At the same time his hypothesis was corroborated according to which the oxidation of manganese is catalyzed by such heavy metal as is apt to form complexes and responds to oxidation with unstable changes of valence.

Table 1. Comparative tests with silver and mixed catalyzers. (1) No. (2) Place of origin. (3) Soil type. (4) Manganese per cent with silver catalyzer. (5) Manganese per cent with mixed catalyzer.