

THERMOMETRISCHE (ENTHALPIOMETRISCHE) MANGANBESTIMMUNG

J. BRANDŠTETR, P. SAPÁKOVÁ und J. HULEJA

Institut für Chemie, Technische Hochschule, Brno

Eingegangen am 16. April 1971

Es wurden einige, auf Reduktions-Oxydationsreaktionen beruhende Methoden zur thermometrischen Bestimmung von Mangan ausgearbeitet. Die entstehenden Reaktionsprodukte sind gleichzeitig in feste Komplexe gebunden, wodurch der thermische Gesamteffekt der gegebenen Reaktion erhöht wird. Es wurde die einen gegenseitigen Vergleich der Empfindlichkeit der vorgeschlagenen Bestimmungen gestattende Wärme der entsprechenden Reaktionen gemessen. Die an Modellproben ausgearbeiteten Verfahren wurden bei der Manganbestimmung in Legierungen und einigen Silikaten überprüft.

Bei der Bestimmung kleinerer Manganmengen kommen maßanalytische Methoden, die jedoch nicht ohne Unzulänglichkeiten sind, zur Geltung¹⁻³. Nach der Methode von Volhard und Wolf stört neben der Adsorption des Mn^{2+} -Kations am Niederschlag des sich ausscheidenden hydratisierten Mangandioxids auch die schwierige Unterscheidung des Äquivalenzpunktes, ein Mangel, der auch bei anderen Methoden^{4,5} häufig der Grund ist, warum eine geeignete elektrometrische Methode zur Feststellung des Äquivalenzpunktes gewählt wird. In einigen Arbeiten wird die Zugabe einer Maßlösung im Überschuß und nachfolgende Rücktitration empfohlen⁶. Die genauere Durchführung einiger maßanalytischer Manganbestimmungen wird durch die Gegenwart eines komplexbildenden Reagens ermöglicht⁶⁻⁹. Ein Überblick über die maßanalytischen Manganbestimmungen wird in der Arbeit von Doležal und Zýka angeführt¹⁰.

Da die Reduktionsoxydationsreaktionen, wie bei der Mehrzahl der komplexbildenden Reaktionen, in der Regel vom Freiwerden einer erheblichen Wärmemenge begleitet werden, sind damit die Voraussetzungen für eine erfolgreiche Anwendung dieser Reaktionen zur thermometrischen Manganbestimmung gegeben. Bisher wurde nur eine Arbeit veröffentlicht, die die Ausnützung der Oxydation des Mn^{2+} zu MnO_2 mittels Permanganats im schwach ammoniakalischen Medium zum Gegenstand hat¹¹.

EXPERIMENTELLER TEIL UND ERGEBNISSE

Reagentien und Apparate

Standardlösung des Mangan(II)-salzes. 81 g $MnSO_4 \cdot 4 H_2O$ werden in 10 l Wasser gelöst und mit 5 ml konz. Schwefelsäure angesäuert. Die Analyse der Lösung wurde von uns mittels sechs verschiedener maßanalytischer Verfahren vorgenommen. Es wurden stets mindestens drei Titrations durchgeföhrt, deren Ergebnisse (von -0,62 Rel. % bis 0,27 Rel. %) sich bei allen Methoden in Grenzen der üblichen Titrierfehler unterschieden. Der Mangangehalt in der Standard-

lösung betrug 2,090 g Mn im Liter. Die analysenreine Fluorwasserstoffsäure und die übrigen bei der Titration mit Permanganat verwendeten Chemikalien dürfen keine organischen, Permanganat reduzierenden Substanzen enthalten. Anstelle von HF wurde mit Rücksicht auf den niedrigeren Gehalt an reduzierenden Substanzen und zwecks verlässlicherer Manipulation häufiger Ammoniumfluoridlösung herangezogen. Die Kaliumpermanganatlösung wurde stets auf die Weise eingestellt, daß der Blindversuch eine den Nullwert aufweisende Wärmetönung zeigte (eingehender Vorgang bei den einzelnen Verfahren). Ammoniumperoxodisulfat kam in Form einer frischen, 20%igen Lösung zur Anwendung. Die zur Konstruktion der Eichkurven dienenden Standardlösungen zeigten manchmal eine analoge Zusammensetzung wie die der eigentlichen zu analysierenden Lösung (z.B. bei Zugabe von Fe^{3+} für die Manganbestimmung in Stählen u. ähnl.). Zumeist wurden jedoch vollkommen identische Eichkurven mit den Lösungen des reinen Mangan(II)-salzes gewonnen. Die allgemeinen Grundsätze des Vorgangs bei der thermometrischen Analyse sind in einigen Arbeiten angeführt^{11,12}. Die Meßapparatur ist in den Grundzügen in Abb. 1 veranschaulicht. Als Temperaturfühler diente der Thermistor vom Typ 11 NR 15 (Pramet, Šumperk) mit dem Widerstand von 1,6 k Ω bei Raumtemperatur, der mit einem, in eine Spitze ausgezogenen schwächeren Polyäthylenröhrchen überzogen wurde. Die Umhüllung gestattet, im Fluorwasserstoffmedium zu arbeiten und dämpft Temperaturschwankungen. Die in einem selbständigen Kasten untergebrachte Wheatstonesche Brücke wurde so konstruiert, daß die Widerstände in den einzelnen Abzweigungen ungefähr den gleichen Wert aufwiesen. In einer der Brückenabzweigungen ist zwecks Brückenausgleichs ein mehrtouriges Präzisionspotentiometer (Aritma, Prag) eingeschaltet. Die Wärmepulse wurden mit Hilfe des Kompensations-Registriermillivoltmeters EZ 4 (Laboratorní přístroje, Prag) bei einem Empfindlichkeitsbereich des Apparats von 0,5, 1, bzw. 2 mV auf die Gesamtskala beim angeführten Thermistorwiderstand und der auf ihn angesetzten Spannung von 0,50 V verzeichnet¹³.

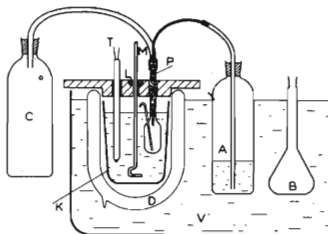


Abb. 1

Apparatur für die thermometrischen Messungen

V Wasserbad (30 l), K 150- oder 50 ml-Teflonbecherglas, D Dewarsches Gefäß (300 ml), P 3—8 ml Tauchpipette, T Thermistor, M Rührer, L Lager, A Polyäthylenflasche mit Vorratsreagenslösung, B Meßkolbensatz mit den Proben- und Standardlösungen, C leere Polyäthylenflasche mit Öffnung zum Entleeren der Pipette.

Methode nach Sajó und Sipos

Diese Bestimmung¹¹ ist eigentlich als thermometrische Modifikation der maßanalytischen Bestimmung nach Volhard und Wolf anzusehen. Die Reaktion verläuft nach der Gleichung

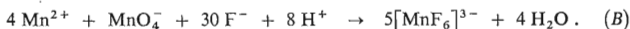


Wie von uns bei der Überprüfung dieser Methode festgestellt wurde, gibt sie bei höherem CaO- bzw. SiO₂-Gehalt in der Probe, wenn gleichzeitig weniger als 0,4 bis 0,6% MnO zugegen sind, keine zufriedenstellenden Ergebnisse. Außerdem dürfen unter den gegebenen Bedingungen keine durch Permanganat oxydierbaren Komponenten anwesend sein (Cr³⁺, Co²⁺ u.s.w.).

Beim Volumen der zu analysierenden Lösung von 100 ml wurden aus einer Tauchpipette 5 ml ungefähr 0,5M-KMnO₄-Lösung zugegeben. Ergebnisse: photometrisch 0,88% MnO, thermometrisch aus drei Bestimmungen 0,86% mit der Standardabweichung $s = 0,017$.

Oxydation mit Permanganat zu Mn(III)

Die Oxydation mit Permanganat verläuft im fluoridhaltigen Medium nach der Gleichung



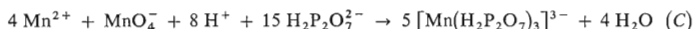
Enthält die Probe SiO₂, bildet sich im sauren Medium und in Gegenwart von Fluorid im Überschuß lösliches Fluorosilikat. Demgegenüber scheidet sich in Gegenwart von CaO schwerlösliches CaF₂ aus, wodurch sich gewöhnlich bei geringem Mangan Gehalt eine Quelle negativer Fehler ergibt, und zwar wahrscheinlich zufolge der Mitfällung von weniglöslichem¹⁴ NH₄MnF₃ mit Calciumfluorid. Günstigere Ergebnisse können bei Verwendung von Natriumfluorid erzielt werden. Mit Rücksicht auf die begrenzte Mangan(II)-fluoridlöslichkeit können mittels dieses Verfahrens nicht mehr als 30–35 mg Mn in 100–140 g Lösung bestimmt werden.

Arbeitsgang bei der Manganbestimmung in Stählen. Nach der Zersetzung der Probeneinwaage in verdünntem H₂SO₄ (1 : 4) unter zeitweiser Zugabe einer kleinen Menge von HNO₃ wird die Lösung im Meßkolben bis zur Marke aufgefüllt. Aliquoten, ungefähr 20 und 30 mg Mangan enthaltenden Teilmengen in Teflon-Bechergläsern werden 10 ml verd. H₂SO₄ (1 : 4) und 40 ml 12%ige NH₄F-Lösung zugegeben, worauf mit destilliertem Wasser auf 120 oder 140 g ergänzt und im Wasserbad auf Raumtemperatur temperiert wird. Die Tauchpipette wird mit ungefähr 5 ml Reagenslösung (90 ml ca. 0,8M-KMnO₄-, 10 ml 6N-H₂SO₄- und 40 ml 12%ige NH₄F-Lösung) gefüllt und nach Austemperieren werden beide Lösungen gemischt. Nach dieser Bestimmung kann noch ein der Reaktion folgender Blindversuch durchgeführt werden. Ergebnisse: Stahl: photometrisch 0,83% Mn, thermometrisch aus drei Bestimmungen ($n = 3$) 0,83 Mn bei einer

Standardabweichung $s = 0,006$. Manganstahl: maßanalytisch 14,40% Mn, thermometrisch 14,43% Mn ($n = 3$, $s = 0,047$).

Diese Methode ist für die Bestimmung kleiner Manganmengen in aluminiumhaltigen Proben, also beispielsweise bei der Mehrzahl mineralischer Rohprodukte, nicht geeignet. Das Komplexanion $[\text{AlF}_6]^{3-}$ bildet einige schwerlösliche Salze, namentlich Doppelfluoroaluminat, deren oft sukzessives Ausscheiden von einem exothermen Effekt begleitet ist. Desweiteren stören beispielsweise H_2O_2 , Stickoxide oder organische Substanzen, die fallweise im NH_4F zugegen sind.

Die Oxydation mit Permanganat in Gegenwart von Diphosphat verläuft nach der Gleichung



Bei dem auf dieser Reaktion⁵ beruhenden maßanalytischen Verfahren mit potentiometrischer Indikation stellt sich das Potential etwas schleppend ein. Daher eignet sich hier die thermometrische Modifikation dieser Bestimmung, die praktisch lediglich von Stickoxiden und vierwertigem Vanadin gestört wird.

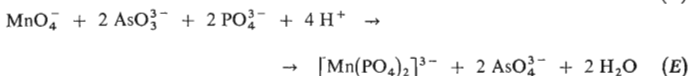
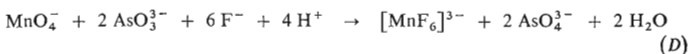
Arbeitsgang. Die Herstellung der Lösung für die Analyse ist analog der im vorhergehenden Fall beschriebenen. Enthält die Probenlösung größere Mengen von Kieselsäure, kann diese abfiltriert, wenn auch nicht vollständig ausgeschieden werden. In einen 100 ml-Meßkolben werden 14 g $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ eingewogen, worauf 50 ml heißes destilliertes Wasser zugegeben werden. Nach Lösen des Diphosphats wird die aliquote, 10 bis 25 mg Mangan enthaltende Teilmenge der Probenlösung in den Kolben pipettiert und der pH-Wert wird durch Zugabe von 2M-NaOH oder 3N- H_2SO_4 unter Verwendung von Methylorange eingestellt. Nach dem Austemperieren wird bis zur Marke aufgefüllt, worauf das Gemisch in ein Teflon-Becherglas gegossen wird. Aus der Tauchpipette werden 3 bis 5 ml Reagens zugegeben (0,3M Diphosphatlösung, die mit Schwefelsäure auf einen pH-Wert von 6 bis 7 neutralisiert wurde, wird mit 0,5M- KMnO_4 im Verhältnis 1 : 1 gemischt, wobei die Lösung täglich frisch bereitet werden muß). Ergebnisse. Stahl: maßanalytisch 17,17% Mn, thermometrisch 17,10% Mn ($n = 3$, $s = 0,035$). Zement: photometrisch 0,88% MnO , thermometrisch 0,84% MnO ($n = 3$, $s = 0,012$).

Permanganatreduktion mit Arsenit

Die maßanalytische Bestimmung nach Procter und Smith wurde von Hillson⁶ in der Weise abgeändert, daß die Oxydation von Mn^{2+} zu MnO_4^- mit Peroxodisulfat im Phosphatmedium durchgeführt wird. Damit erfolgt kein Ausscheiden des MnO_2 und es können auf diese Weise bis 100 mg Mangan bestimmt werden. Analog wirkt auch Fluoridzugabe. Ein Überschuß an Peroxodisulfat wird mit Arsenit nicht reduziert, bei langsamerer Titration kann sich jedoch Mn(III) zu Permanganat rückoxydieren, so daß die Ergebnisse dieser maßanalytischen Bestimmungsmethode gewöhnlich höher sind.

Bei der thermometrischen Bestimmung wird das Arsenit im Überschuß und auf einmal zugegeben, so daß dieser Umstand keinen Störeinfluß ausüben kann. Wie aus

den Gleichungen



hervorgeht, wird das Permanganat zu dreiwertigem Mangan reduziert. Im Vergleich mit den übrigen Verfahren ist dies für die Manganbestimmung günstig, da bei analogen Werten der Reaktionswärmen in val das Verfahren ungefähr viermal empfindlicher wäre als bei Verwendung von Reaktionen, bei denen das Kation Mn^{2+} zu dreiwertigem Mangan oxydiert wird. Daher können mit diesem Verfahren selbst Mangansubmilligrammengen thermometrisch bestimmt werden. Für Mengen von 0,3 bis 1,8 mg MnO bei einer Schreibgerätablenkung in Grenzen von 50–230 mm zeigte die Eichkurve einen vollkommen linearen Verlauf. Bei der Bestimmung darf HCl nicht zugegen sein, die Gegenwart höherer Salpetersäurekonzentration verursacht eine erheblich niedrigere Reproduzierbarkeit der Ergebnisse.

Arbeitsgang. Die Eichkurven werden entweder für kleine Manganmengen (z.B. 0,2–1,8 mg Mn oder MnO) oder für höhere Konzentrationen (4–10 mg Mn) konstruiert. Die Probe wird beispielsweise durch verdünnte Schwefelsäure unter Zugabe einer kleineren Salpetersäuremenge zersetzt. Falls die Verwendung von HCl oder einer größeren Menge HNO_3 erforderlich ist, muß mit Schwefelsäure abgeraucht werden. Es wird entweder mit direkten Einwaagen gearbeitet oder wird eine aliquote Teilmenge genommen, wobei die ausgeschiedene Kieselsäure zugegen sein kann. Bei der Analyse von Silikaten kann mit Vorteil der aliquote Anteil des Filtrats nach der Kieselsäure genommen werden. Der eine entsprechende Manganmenge enthaltende Lösung mit einem Volumen von 15–25 ml im 100 ml-Meßkolben werden 2–3 ml 6N- H_2SO_4 , 10 ml konz. Phosphorsäure, 3 g $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$, 4 ml 0,1M- AgNO_3 und 10 ml 20%ige Peroxodisulfatlösung zugegeben, worauf mit dem Erhitzen am Drahtnetz begonnen wird. Sowie bei höherer Temperatur der Lösung eine lebhaftere Peroxodisulfatzersetzung beginnt, wird die Flamme niedriger geschraubt und unter zeitweisigem Durchschütteln wird 2 Minuten mäßig gekocht. Dann wird gekühlt, mit 25 ml 6N- H_2SO_4 übergossen, temperiert und bis zur Marke aufgefüllt. Nach dem Überschütten in ein Teflon-Becherglas werden aus der Tauchpipette 2 oder 5 ml Reagenslösung zugegeben (zu 25 ml 1N Arsenitlösung gibt man 10 ml 6N- H_2SO_4 , 5 ml konz. Phosphorsäure, 2 g $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ und 10 ml Wasser; das Reagens wird täglich frisch bereitet). Ergebnisse: Stahl: photometrisch 0,83% Mn, thermometrisch 0,81% Mn ($n = 3, s = 0,012$). Schlacke: maßanalytisch 0,94% MnO, thermometrisch 0,91% MnO ($n = 3, s = 0,059$). Beim Verfahren unter Fluoridverwendung wird die Probe im bedeckten Platintiegel, beispielsweise durch verdünnte Schwefelsäure mit 1–2 ml konz. HNO_3 und 25 ml 4M- NH_4F am heißen Wasserbad zersetzt. Die Oxydation zu MnO_4^- verläuft nach Zugabe von 10 ml 20%igem Ammoniumperoxodisulfat in Gegenwart von 4 ml 0,1M- AgNO_3 unter fünfminütigem Erhitzen am heißen Wasserbad. Dann gibt man weitere 3–5 ml Peroxodisulfat zu und stellt 5 Minuten am Kühlwasserbad ab. Nach dem Erkalten im Platintiegel wird die Lösung in ein Teflon-Becherglas überschüttet und auf 100 oder 120 g ergänzt. Aus der Tauchpipette werden 2 oder 5 ml Reagenslösung zugegeben (25 ml 1N Arsenitlösung, 25 ml Wasser, 8 ml 6N- H_2SO_4 ; die Lösung wird

täglich neu bereitet). Ergebnisse. Stahl: maßanalytisch 14,40% Mn, thermometrisch 14,32% Mn ($n = 3$, $s = 0,053$). Zement: photometrisch 0,88% MnO, thermometrisch 0,82% MnO ($n = 3$, $s = 0,024$).

TABELLE I

Reaktionswärme (ΔH) in kcal val⁻¹ (für das angeführte Medium)

Gleichung	Medium	$-\Delta H$	cal/mg Mn
A	schwach ammoniakalisch, 0,9M-NH ₄ Cl	9,6 ± 0,9	0,349
B	0,4M-H ₂ SO ₄ , 1,7M-NH ₄ F	17,8 ± 1,0	0,324
C	pH 5; 0,34M-Na ₄ P ₂ O ₇	18,4 ± 1,0	0,335
D	1,7M-H ₂ SO ₄ , 1,2M-H ₃ PO ₄ , 0,1M-Na ₂ HPO ₄	28,2 ± 1,2	2,052
E	0,6M-H ₂ SO ₄ , 1M-NH ₄ F	25,7 ± 1,2	1,868
Mn ²⁺ + ÄDTE	ammoniakalisch (pH 9,5–10)	5,2 ^a	0,094

^aSiehe²⁰.

Bestimmung der Reaktionswärmen

Für die enthalpiometrische Bestimmung haben die Werte der entsprechenden Reaktionswärmen (ΔH), analog wie die molaren Absorptionskoeffizienten in der Photometrie, große Bedeutung. In der Literatur fehlen jedoch häufig diese grundlegenden Werte, so daß es angezeigt ist, die analytischen Daten mit den Werten der Reaktionswärmen zu ergänzen; dies läßt sich mit hinreichender Präzision in der verwendeten Apparatur durchführen. Die mit der beschriebenen einfachen Apparatur erzielten Ergebnisse sind durchaus entsprechend. Es muß in Betracht gezogen werden, daß für analytische Zwecke der bei der untersuchten Reaktion beobachteten Integralwärme unter den entsprechenden Bedingungen Bedeutung beizumessen ist, da sich bei deren Änderung auch die zu messenden ΔH -Werte etwas ändern. Während man Werte für die Enthalpieänderung bei verschiedenen komplexbildenden Reaktionen in zahlreichen Publikationen^{15–17} findet, wurde der thermometrischen Untersuchung der Reduktions-Oxydationsreaktionswärmen wenig Beobachtung geschenkt. Die Ergebnisse einiger neuerer Messungen werden von Barthel und Schmah¹⁸ angeführt. Bei den Messungen der Reaktionswärmen in Lösungen bedienen wir uns der Methode, die auf dem Vergleich der Reaktionswärmen der untersuchten Reaktion und der unter denselben Bedingungen durchgeführten Neutralisationsreaktion bei gleichen Volumina der gemischten Lösungen beruht¹⁹. Da bei der Untersuchung der Reaktionen in den Lösungen mit größerer Ionenstärke die spezifische, von einer verschiedenen Wärme der gegebenen Lösung berücksichtigt werden muß, wurden

von uns die Werte dieser spezifischen Wärmen in $\text{cal g}^{-1} \text{deg}^{-1}$ bzw. die Volumwärme in $\text{cal ml}^{-1} \text{deg}^{-1}$ je nachdem bestimmt, ob die Lösungen für die Messung eingewogen wurden oder ob ihr Volumen gemessen wurde.

Mit Hilfe der beschriebenen Methode wurden die Werte der Reaktionswärmen bei der Temperatur von 20°C bestimmt (Gleichungen (A) bis (E)) und auf die Daten in kcal val^{-1} , die ihr besseres gegenseitiges Vergleichen gestatten, umgerechnet. Für die Zwecke der thermometrischen Bestimmungen ist auch der Wert der bei der Reaktion von 1 mg Mangan in Freiheit gesetzten Wärme, also gewissermaßen „die spezifische Enthalpieänderung“ wichtig. Als Vergleichsreaktion diente die Neutralisation von 0,02 bis 0,05M Kaliumhydroxidlösung mit kleinem Überschuß von aus der Tauchpipette zugegebenem 0,2 bis 0,5M-HCl. Die Ergebnisse sind in Tabelle I zusammengefaßt.

LITERATUR

1. Kolthof I. M., Elving P. J.: *Treatise on Analytical Chemistry*, II. Teil, Band 7, S. 340. Interscience, New York 1961.
2. Kolthof I. M., Belcher R.: *Volumetric Analysis*, Vol. III, S. 602. Interscience, New York 1957.
3. Jílek A.: *Odměrná analýza*, II. Teil, S. 105. Herausgegeben von Techn. vědecké vydavatelství, Prag 1951.
4. Čihalík J.: *Potentiometrické titrace*, S. 390, 645. Herausgegeben von Nakladatelství ČSAV, Prag 1961.
5. Lingane J. J., Karplus R.: *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.* 18, 191 (1946).
6. Hillson H. D.: *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.* 16, 560 (1944).
7. Lang R., Kurtz F.: *Z. Anorg. Chem.* 181, 111 (1929).
8. Zvenigorodskaja V. M.: *Zavodsk. Lab.* 12, 152 (1946).
9. Hillebrand W. F., Lundell G.E. F., Bright H. A., Hoffman J. I.: *Vybrané metody anorganické analýzy*, S. 787. Herausgegeben von SNTL, Prag 1958.
10. Doležal J., Zýka J.: *Chemie* 10, 370 (1958).
11. Sajó I., Sipos B.: *Z. Anal. Chem.* 222, 23 (1966).
12. Brandštetr J., Malinger M., Kupec J.: *Sborník vysokého učení technického Brno*, im Druck.
13. Malinger M., Brandštetr J., Huleja J.: *Chem. listy* 63, 931 (1969).
14. Nuka P.: *Z. Anorg. Chem.* 180, 235 (1929).
15. Tyrrell H. J. V., Beezer A. E.: *Thermometric Titrimetry*, S. 107. Chapman & Hall, London 1968.
16. Bark L. S., Bark S. M.: *Thermometric Titrimetry*, S. 66. Pergamon Press, London 1969.
17. Gutnikov G., Freiser H.: *Anal. Chem.* 40, 39 (1968).
18. Barthel J., Schmahl N. G.: *Z. Anal. Chem.* 207, 81 (1965).
19. Gerding P., Leden I., Sunner S.: *Acta Chim. Scand.* 17, 2190 (1963).
20. Charles R. G.: *J. Am. Chem. Soc.* 76, 5854 (1954).

Übersetzt von K. Grundfest.