

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA CHEMICKÁ
ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ

FACULTY OF CHEMISTRY
INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

MANGAN A JEHO SLOUČENINY

MANGANESE AND ITS COMPOUNDS

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

JANA MATLÁKOVÁ

VEDOUcí PRÁCE

SUPERVISOR

RNDr. IVANA PILÁTOVÁ, CSc.

BRNO 2010



Vysoké učení technické v Brně
Fakulta chemická
Purkyňova 464/118, 61200 Brno 12

Zadání bakalářské práce

Číslo bakalářské práce: **FCH-BAK0444/2009** Akademický rok: **2009/2010**
Ústav: Ústav chemie materiálů
Student(ka): **Jana Matláková**
Studijní program: Chemie a chemické technologie (B2801)
Studijní obor: Chemie, technologie a vlastnosti materiálů (2808R016)
Vedoucí práce **RNDr. Ivana Pilátová, CSc.**
Konzultanti:

Název bakalářské práce:

Mangan a jeho sloučeniny

Zadání bakalářské práce:

Teoretická část - literární rešerše:

- a) vlastnosti manganu a jeho sloučenin,
- b) příprava sloučenin manganu.

Využití dostupných databází a knihovních fondů VUT v Brně a Moravské zemské knihovny.

Experimentální část:

- a) příprava navazující řady tří sloučenin manganu,
- b) využití základní preparační techniky,
- c) optimalizace pracovních postupů s cílem vypracování pracovních návodů pro přípravu vybraných sloučenin,
- d) kontrola čistoty produktů.

Termín odevzdání bakalářské práce: 28.5.2010

Bakalářská práce se odevzdává ve třech exemplářích na sekretariát ústavu a v elektronické formě vedoucímu bakalářské práce. Toto zadání je přílohou bakalářské práce.

Jana Matláková
Student(ka)

RNDr. Ivana Pilátová, CSc.
Vedoucí práce

prof. RNDr. Josef Jančář, CSc.
Ředitel ústavu

V Brně, dne 1.12.2009

prof. Ing. Jaromír Havlica, DrSc.
Děkan fakulty

ABSTRAKT

Bakalářská práce je zaměřena na vyhledání možných příprav vybraných sloučenin manganu. V teoretické části jsou popsány chemické a fyzikální vlastnosti látek, které úzce souvisí s přípravou tří po sobě jdoucích sloučenin manganu. V praktické části byl optimalizován postup jejich přípravy, proveditelný v laboratoři.

ABSTRACT

The focus of the bachelor's thesis is searching of possible synthesis of selected compounds of the manganese. In the theoretic part are described chemical and physical properties of compounds, these compounds are connected with synthesis of three following compounds of manganese. The optimal procedure of preparation of manganese compounds was found in the experimental part of the bachelor.

KLÍČOVÁ SLOVA

anorganická chemie, mangan, sloučeniny manganu

KEYWORDS

inorganic chemistry, manganese, compounds of manganese

MATLÁKOVÁ, J. Mangan a jeho sloučeniny. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2010. 32s. Vedoucí bakalářské práce RNDr. Ivana Pilátová, CSc.

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem Bakalářskou práci vypracovala samostatně a že všechny použité literární zdroje jsem správně a úplně citovala. Bakalářská práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty chemické VUT v Brně a může být použita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího bakalářské práce a děkana FCH VUT.

V Brně dne

Poděkování

Ráda bych poděkovala paní RNDr. Ivaně Pilátové, CSc., za cenné připomínky a odborné rady, kterými přispěla k vypracování bakalářské práce.

OBSAH:

ÚVOD	- 7 -
1 TEORETICKÁ ČÁST	- 8 -
1.1 MANGAN	- 8 -
1.1.1 Výskyt manganu.....	- 8 -
1.1.2 Výroba manganu	- 8 -
1.1.3 Vlastnosti manganu	- 8 -
1.1.4 Toxikologie manganu	- 9 -
1.1.5 Použití manganu.....	- 9 -
1.1.6 Sloučeniny manganu.....	- 9 -
1.1.7 Výbrané sloučeniny manganu.....	- 9 -
1.1.7.1 Oxidy manganu	- 9 -
1.1.7.2 Hydroxid manganatý	- 11 -
1.1.7.3 Hydroxid manganitý.....	- 11 -
1.1.7.4 Chlorid manganatý	- 12 -
1.1.7.5 Uhličitan manganatý	- 13 -
1.1.7.6 Síran manganatý	- 13 -
2 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	- 15 -
2.1 PŘÍPRAVA UHLIČITANU MANGANATÉHO	- 15 -
2.1.1 Příprava uhličitanu manganatého ze síranu manganatého.....	- 15 -
2.2 PŘÍPRAVA OXIDU MANGANATO-MANGANITÉHO	- 16 -
2.2.1 Příprava oxidu manganato-manganitého z uhličitanu manganatého.....	- 16 -
2.2.2 Příprava oxidu manganato-manganitého z hydroxidu manganatého.....	- 16 -
2.3 PŘÍPRAVA CHLORIDU MANGANATÉHO	- 16 -
2.3.1 Příprava tetrahydrátu chloridu manganatého z uhličitanu manganatého	- 17 -
2.3.2 Příprava tetrahydrátu chloridu manganatého z oxidu manganato-manganitého	- 17 -
3 VÝSLEDKY A DISKUZE	- 18 -
3.1 UHLIČITAN MANGANATÝ	- 18 -
3.1.1 Příprava uhličitanu manganatého.....	- 18 -
3.1.2 Praktický výtěžek.....	- 19 -
3.1.3 Kontrola kvality.....	- 19 -
3.2 OXID MANGANATO-MANGANITÝ	- 19 -
3.2.1 Příprava oxidu manganato-manganitého z uhličitanu manganatého.....	- 19 -
3.2.2 Příprava oxidu manganato-manganitého z hydroxidu manganatého.....	- 20 -
3.2.3 Praktický výtěžek.....	- 20 -
3.2.4 Kontrola čistoty	- 21 -
3.3 CHLORID MANGANATÝ	- 21 -
3.3.1 Příprava tetrahydrátu chloridu manganatého z uhličitanu manganatého	- 21 -
3.3.2 Příprava tetrahydrátu chloridu manganatého z oxidu manganato-manganitého	- 22 -
3.3.3 Praktický výtěžek.....	- 23 -
3.3.4 Kontrola kvality.....	- 24 -

3.4	ZHODNOCENÍ DOSAŽENÝCH VÝSLEDKŮ	- 24 -
3.4.1	<i>Uhličitan manganatý</i>	- 25 -
3.4.2	<i>Oxid manganato-manganitý</i>	- 25 -
3.4.3	<i>Tetrahydrát chloridu manganatého</i>	- 25 -
3.5	KONEČNÉ SCHEMA PŘÍPRAVY TŘÍ PO SOBĚ JDOUCÍCH SLOUČENIN MANGANU	- 26 -
4	ZÁVĚR	- 27 -
	POUŽITÉ ZKRATKY	- 28 -
	PŘÍLOHA 1	- 29 -
	PŘÍLOHA 2	- 30 -
	PŘÍLOHA 3	- 31 -
	POUŽITÁ LITERATURA:	- 32 -

ÚVOD

Mangan je neušlechtilý kov. Využívá se v řadě slitin jako legující prvek. Jeho sloučeniny jsou velmi barevné (některé až intenzivně zbarveny). Ve sloučeninách se vyskytuje v různých oxidačních stavech, které nabývají hodnot I, II, III, IV, V, VI a VII.

Cílem této bakalářské práce bylo najít optimální postup přípravy tří po sobě jdoucích sloučenin manganu. Zvolené sloučeniny byly zvoleny tak, aby jejich náročnost vyhovovala náročnosti praktika z anorganické chemie, a to jak po stránce používaných technik, bezpečnosti i časového rozsahu praktik.

V teoretické části práci jsou popsány chemické a fyzikální vlastnosti manganu a sloučenin, které úzce souvisí s přípravou vybraných sloučenin.

V experimentální části byl hledán optimální postup přípravy tří po sobě jdoucích sloučenin manganu. Zvolené sloučeniny byly připravovány většinou dvěma postupy s využitím základní preparační techniky. Během příprav byl sestaven časový harmonogram. Pokud to vybavení laboratoře dovolovalo, byla u získaných produktů ověřována čistota.

1 TEORETICKÁ ČÁST

1.1 Mangan

1.1.1 Výskyt manganu

Mangan svým výskytem v zemské kůře (0,106 %) se řadí celkově mezi prvky na dvanácté místo. Jedná-li se však o přechodné prvky, je po železu a titanu nejrozšířenějším kovem. Nachází se ve více než 300 různých, v přírodě značně rozšířených minerálech. Vyskytuje se v primárních ložiscích v podobě křemičitanů, ale mnohem důležitější jsou však sekundární uloženiny oxidů a uhličitanů, vzniklé zvětváním primárních ložisek. Patří mezi ně pyroluzit (tetragonální modifikace MnO_2 , burel), který z nich je nejrozšířenější, hausmannit (Mn_3O_4) a rhodochrozit (MnCO_3). Manganové rudy bývají nejčastěji průvodci rud železnatých a vyskytují se ve větších ložiscích [1], [2].

V rozpuštěné formě byly sloučeniny manganu nalezeny v mnohých přirozených vodách, zvláště minerálních. I rostliny přijímají sloučeniny manganu a odtud přechází tento prvek, nejčastěji jen v nepatrném množství, do živočišného organismu [2].

1.1.2 Výroba manganu

Čistý mangan se dnes vyrábí elektrolýzou vodného roztoku síranu manganatého. Lze však také mangan připravit aluminotermicky z burelu. Starší způsob výroby spočívá v redukcí oxidů manganu uhlíkem v elektrické peci. Vzniklý mangan obsahuje určité množství karbidu Mn_3C a uhlíku. Velmi často se připravují tímto způsobem slitiny manganu se železem ferromangan (75–80 % Mn) a zrcadlovinu (15–20 % Mn), v nichž obsah uhlíku nevádí. V tomto případě se přidává manganová ruda k hutnický zpracovávané železné rudě pouze v odpovídajícím množství [2], [3].

1.1.3 Vlastnosti manganu

Mangan je stříbrolesklý, našedivělý nebo ocelově šedý kov, vzhledem podobný železu, ale není však feromagnetický. Je znám ve třech modifikacích. Modifikace α a β , které vznikají při pyrometalurgické výrobě, mají složitější strukturu, než je běžná u kovů. Tento mangan je tvrdý a křehký, že jej lze roztlouci na prášek. Modifikace γ , vznikající při elektrolýze roztoku síranu manganatého, má kubickou plošně centrovanou mřížku a je poměrně měkká a tažná [2].



Obrázek 1: Mangan [6]

Tabulka 1: Vlastnosti manganu [4], [5] :

hustota	7,21 – 7,44 g·cm ⁻³	
teplota tání	1 245 °C	
teplota varu	2 097 °C	
elektronegativita	+II	1,4
	+VII	2,5
tvrdost	5	

Mangan je neušlechtilý kov a dost reaktivní. Snadno se rozpouští v kyselinách i roztocích hydroxidů za vývoje vodíku a poskytuje roztok příslušné soli manganaté. V koncentrované

kyselině sírové se rozpouští za vývoje oxidu siřičitého SO_2 a v kyselině dusičné HNO_3 za vývoje oxidu dusnatého NO . Práškový mangan reaguje i s vodou [1], [2], [7].

V proudu chloru mangan shoří na chlorid manganatý MnCl_2 . S bromem i jodem se slučuje přímo za vzniku bromidu manganatého MnBr_2 a jodidu manganatého MnI_2 . Velmi živě reaguje s fluorem za vzniku fluoridu manganatého MnF_2 a fluoridu manganitého MnF_3 . Při teplotě nad $1\,200\text{ }^\circ\text{C}$ shoří v dusíku silně dýmavým plamenem na nitrid Mn_3N_2 . Dále se slučuje přímo se sírou, uhlíkem, borem, kyslíkem a s mnohými polokovy. Oproti tomu se neslučuje s vodíkem [2], [7].

1.1.4 Toxikologie manganu

Mangan je esenciální prvek, který ovlivňuje krvetvorbu. Toxicita jeho sloučenin závisí na oxidačním stavu a klesá v pořadí Mn^{III} , Mn^{II} , Mn^{IV} .

Účinky jsou většinou místní, inhalací dochází k zánětům plic. Akutní otravy nejsou tak významné, chronické otravy patří mezi závažná onemocnění – manganismus (vyznačující se poruchami neurologickými a neuropsychickými. Mezi projevy manganismu patří: únava, nechutenství, neklid, sexuální poruchy, vznětlivost, v pokročilých případech závratě, obtížná chůze, strnulý výraz obličeje. Manganismus je pozorován především u lidí pracujících s manganem, ferromanganem, oxidem manganitým, chloridem manganatým [8].

1.1.5 Použití manganu

Samotný kovový mangan nemá upotřebení, ale je pravidelnou součástí všech ocelí. Jako přísada slouží mangan především k odstranění síry a kyslíku, kdy se slučuje za vzniku sulfidu manganatého MnS a oxidu manganatého MnO . Nejznámější ocel je tvrdá, magnetická Hadfieldova ocel.

I u jiných slitin, zvláště bronzů, slouží jako desoxidační přísada (manganové bronzy). Užívá se také samotných slitin manganu s mědí. Manganin (slitina mědi, manganu a niklu) se pro nepatrnou závislost své elektrické vodivosti na teplotě dobře hodí k výrobě přesných odporů [1], [2], [4].

1.1.6 Sloučeniny manganu

Mangan tvoří sloučeniny zpravidla jen s prvky silnější elektronegativní povahy. V těchto sloučeninách se mangan vyskytuje v kladných oxidačních číslech, která nabývají hodnot I, II, III, IV, V, VI a VII. S rostoucím oxidačním číslem klesá zásaditý charakter, naopak kyselý charakter sloučenin stoupá. Téměř všechny sloučeniny manganu jsou barevné, sloučeniny manganaté jsou jen slabě (bledě) růžové, ostatní jsou výrazněji a některé neobyčejně intenzivně (manganistany) zbarveny [2].

1.1.7 Vybrané sloučeniny manganu

Mangan má celou řadu sloučenin. Zde byly popsány pouze sloučeniny, které byly připravovány nebo úzce souvisely s přípravou.

1.1.7.1 Oxidy manganu

Mangan vytváří řadu oxidů: oxid manganatý MnO , oxid manganitý Mn_2O_3 , oxid manganitý MnO_2 , oxid manganistý Mn_2O_7 a podvojný oxid Mn_3O_4 (směsný oxid

manganato-manganitý). V nižším oxidačním stupni jsou zásadotvorné, oxid manganičitý je amfoterní, nestálý, explozivní oxid manganistý je kyselinotvorný [1], [2].

1.1.7.1.1 Oxid manganatý

V přírodě se vyskytuje vzácně jako minerál manganosit.

Oxid manganatý se připravuje redukcí vyšších oxidů manganu vodíkem nebo oxidem uhelnatým, nebo žiháním uhličitánu manganatého v proudu vodíku nebo dusíku. Podle způsobu přípravy je buď amorfní, zelená, šedozelená až šedivá látka, nebo tvoří průhledné, smaragdově zelené krystaly [2], [9].



Obrázek 2: Manganosit [6]

Tabulka 2: Vlastnosti oxidu manganatého [5]:

teplota tání	1 785 °C
hustota	5,365 g·cm ⁻³
tvrdost	5,5
rozpustnost	kyseliny

Již za laboratorní teploty oxid manganatý na vzduchu zvolna oxiduje. Žiháním na vzduchu vznikne oxid manganitý Mn₂O₃ a oxid manganato-manganitý Mn₃O₄. Oxid manganatý nepouští kyslík ani v nejprudším žáru. Vodíkem nebo uhlíkem ho lze velmi těžko redukovat na kov, ale je to možné vodíkem až při velmi vysoké teplotě [2], [9].

Oxid manganatý je ve vodě nerozpustný. Reaguje snadno s kyselinami (chlorovodíkovou, sírovou) za vzniku příslušných solí manganatých [4], [9].



1.1.7.1.2 Oxid manganitý

Oxid manganitý Mn₂O₃ tvoří v přírodě nerost braunit.

Uměle se získává jako černý amorfní prášek zahříváním oxidu manganičitého na vzduchu na 530–940 °C nebo žiháním manganatých solí za přístupu kyslíku nebo vzduchu. Při zahřívání na vzduchu nad 940 °C nebo v proudu kyslíku nad 1 090 °C odštěpuje kyslík a přechází v oxid manganato-manganitý, který po dostatečně dlouhém žihání nepřijímá při zchladnutí vratně kyslík [2], [9].



Obrázek 3: Braunit [6]

Tabulka 3: Vlastnosti oxidu manganitého [5]:

teplota rozkladu	1 080 °C
hustota	4,945 g·cm ⁻³
tvrdost	6,5

Rozpouštěním oxidu manganitého v kyselinách vznikají podle zvolené kyseliny a teploty buď soli manganité (např. fluorid manganitý MnF₃, síran manganitý Mn₂(SO₄)₃) nebo dochází k disproportionaci za vzniku soli manganaté a oxidu manganičitého [2].

1.1.7.1.3 Oxid manganato-manganitý

Oxid manganato-manganitý Mn_3O_4 je černý prášek, který vzniká zahříváním kteréhokoliv oxidu manganu na $1\,027\text{ °C}$ [9].

Tabulka 4: Vlastnosti oxidu manganato-manganitého [5]:

teplota tání	1 562–1 590 °C
teplota varu	2 600 °C
hustota	4,856 g·cm ⁻³
tvrdost	5,5
rozpustnost	HCl, voda (ne)

1.1.7.2 Hydroxid manganatý

Hydroxid manganatý $\text{Mn}(\text{OH})_2$ se v přírodě vyskytuje jako minerál pyrochroit v podobě bílých průsvitných lístků [2].

Hydroxid manganatý $\text{Mn}(\text{OH})_2$ se vylučuje z roztoků manganatých solí po přidání alkalického hydroxidu jako bílá sraženina. Vyloučený hydroxid na vzduchu rychle hnědne za vzniku $\text{MnO}(\text{OH})$, který zahříváním nad 227 °C přechází na oxid manganitý Mn_2O_3 [2], [9].

Roztokem amoniaku se sráží neúplně, za přítomnosti amonných solí se nesráží vůbec. Důvodem toho je, že v roztoku je ve srovnání se součinem rozpustnosti jen nepatrná koncentrace hydroxidových iontů [2], [4], [9].

1.1.7.3 Hydroxid manganitý

Vzorec hydroxidu manganitého je možné psát $\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, nebo $\text{MnO}(\text{OH})$. Jedná se o hydratovaný oxid manganitý, který se v přírodě nachází jako minerál manganit.

V laboratoři se dá připravit hydrolyzou některých manganitých solí, například síranu nebo hexykyanomanganitanu draselného $\text{K}_3[\text{Mn}(\text{CN})_6]$. Získá se prášek buď šedý nebo hnědý, který je rozpustný v koncentrovaných kyselinách za vzniku soli manganité (např. v kyselině sírové se rozpouští za vzniku zeleného roztoku síranu manganitého $\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3$). Zahřívá-li se zředěnými kyselinami, poskytuje manganatou sůl a hydratovaný oxid manganičitý. Zahříváním hydroxidu manganitého s koncentrovanou kyselinou chlorovodíkovou vzniká chlorid manganatý a chlor [2], [9].

Na rozdíl od hydroxidu manganatého je hydroxid manganitý slabou zásadou. S kyselinami poskytuje soli manganité, které jsou stále pouze ve značném přebytku kyseliny. Pokud není dostatečný přebytek kyseliny, dochází k hydrolyze. V roztoku jen slabě kyselém a silně zředěném se snadno rozpadá na sůl manganatou a manganičitou [2].



Obrázek 4: Manganit [10]

Tabulka 5: Vlastnosti hydroxidu manganitého [5]:

hustota	4,3–4,45 g·cm ⁻³
tvrdost	4
rozpustnost	HCl, hor. H ₂ SO ₄ , voda (ne)

Hydroxid manganitý získaný oxidací chlorovaného vápna se používá jako textilní a malířská barva (manganová hněd').



Kaštanově hnědý pigment, který se vyrábí mletím a pálením přirozených směsí hydratovaného oxidu manganitého s hydratovanými oxidy železitým a hlinitým, se nazývá umbra. [2]

1.1.7.4 Chlorid manganatý

Chlorid manganatý je znám jako bezvodý i hydratovaný. Bezvodý byl nalezen mezi sopečnými solemi Vesuvu (minerál seacchit). Vzniká hořením manganu v suchém chloru. Získává se nejlépe účinkem suchého chlorovodíku na kovový mangan, uhličitán manganatý apod. Tvoří růžové lístky bělající úplným vysušením při 160 °C.



Roztok chloridu manganatého obdržíme, rozpustíme-li v kyselině chlorovodíkové buď kovový mangan, nebo uhličitán manganatý, oxid manganatý, resp. některý z vyšších oxidů. Při reakci vyšších oxidů manganu s kyselinou se při rozpuštění vyvíjí chlor.



Chlorid manganatý je znám v podobě rozličných hydrátů, např. s 2, 4 i 6 H₂O. Při samovolném odpařování vodného roztoku za obyčejné teploty krystalizuje nejčastěji bledě červený tetrahydrát MnCl₂ · 4H₂O. Tetrahydrát je znám ve dvou formách – stálá α a nestálá, rozpustnější β [2].

Hydráty lze odvodnit v proudu chlorovodíku. Chlorid manganatý s chloridy jiných kovů (především alkalických) poskytuje řadu podvojných solí. S amoniakem se slučuje v různé amoniakáty, např. MnCl₂ · NH₃, MnCl₂ · 2NH₃, MnCl₂ · 6NH₃. Vodíkem se neredukuje. Naproti tomu zahříváním v proudu kyslíku nebo vodní páry přechází v Mn₃O₄ [2].

Tabulka 6: Vlastnosti chloridu manganatého [5]:

teplota tání	650 °C
teplota varu	1 190 °C
hustota	2,977 g·cm ⁻³
rozpusťnost	MeOH, EtOH, soli NH ₄ ⁺

1.1.7.5 Uhličitan manganatý

Uhličitan manganatý se v přírodě nachází v podobě minerálu dialogit. Vytváří růžové krystaly nebo téměř bezbarvý prášek.

Bílá sraženina, která se vylučuje z roztoků solí manganatých alkalickými uhličitany, bývá směsí uhličitanu s hydroxidem manganatým. Čistý uhličitan manganatý se získává tehdy, jsou-li oba na sebe působící roztoky nasyceny oxidem uhličitým. Na vzduchu zvolna oxiduje ve vyšší oxidy manganu (resp. jejich hydráty), nejvýše v Mn₃O₄ [2].



Obrázek 5: Dialogit [10]

Ve vodě se rozpouští jen velmi nepatrně. O něco lépe se rozpouští v roztoku kyseliny uhličité, kdy se tvoří kyselý uhličitan Mn(HCO₃)₂. Malé množství rozpustné soli se nachází i v některých přirozených vodách, zvláště minerálních [2].

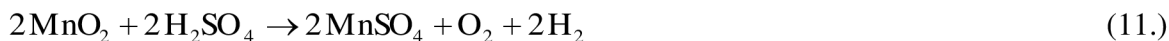
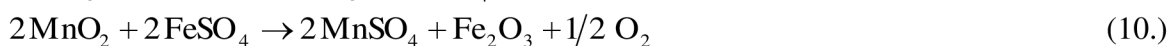
Při jeho pálení dochází k uvolňování oxidu uhličitého a vzniká oxid manganatý. Tepelným rozkladem uhličitanu vzniká oxid Mn₃O₄, v proudu kyslíku Mn₂O₃. K termickému rozkladu dochází nad 200 °C.

Uměle připravený uhličitan manganatý se někdy používá jako barvířská barva (manganová běloba) [2], [3].

1.1.7.6 Síran manganatý

Síran manganatý vzniká reakcí téměř všech sloučenin manganu s kyselinou sírovou H₂SO₄. Bezvodý síran manganatý je téměř bílý. Z vodného roztoku lze získat růžový hepta, penta, tetra a monohydrát.

Vyrábí se buď reakcí burelu s horkou koncentrovanou kyselinou sírovou nebo žiháním s bezvodým síranem železnatým FeSO₄.



Síran manganatý z vodných roztoku krystalizuje podle teploty jako monoklinický heptahydrát MnSO₄·7H₂O (při teplotě nižší než 9 °C), triklinický pentahydrát MnSO₄·5H₂O (v teplotním intervalu 9–26 °C), orthorombický tetrahydrát MnSO₄·4H₂O (v rozmezí teplot 26–27 °C) nebo monoklinický monohydrát MnSO₄·H₂O (nad teplotou 27 °C). Z roztoků, které obsahují směs síranu manganatého a síranu alkalického kovu krystalizují podvojně soli, např.: K₂Mn(SO₄)₂·6H₂O [2].

Hydráty síranu manganatého MnSO₄ stáním na vzduchu zvolna větrají s výjimkou monohydrátu síranu manganatého, který se v přírodě vyskytuje v podobě minerálu szmikit. Z hydrátů síranu manganatého v přítomnosti koncentrované kyseliny sírové je možné

zahříváním odštěpit vodu. Bezvodý síran může adovat 6 molekul amoniaku NH_3 , monohydrát síranu manganatého 5 molekul [2].

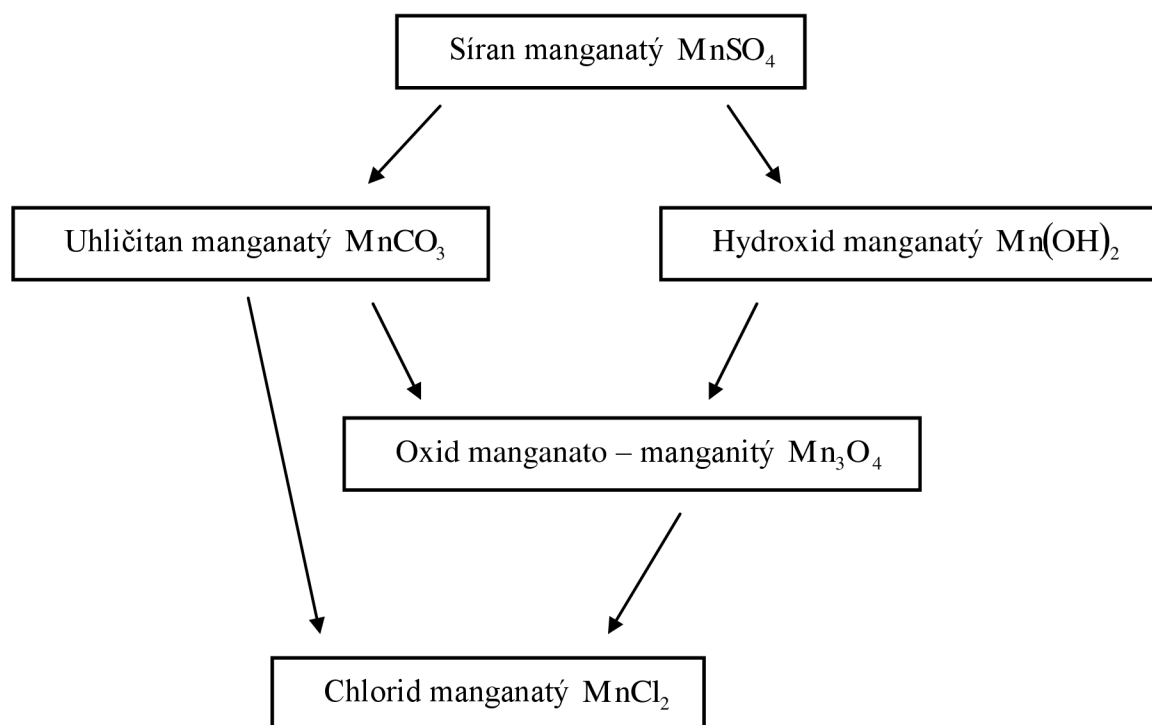
Tabulka 7: Vlastnosti síranu manganatého [5]:

teplota tání	700 °C
teplota rozkladu	850 °C
hustota	3,25 g·cm ⁻³
rozpustnost	EtOH, voda, ne Et ₂ O

Síran manganatý slouží jako výchozí látka k přípravě řady dalších sloučenin manganu. Používá se také v barvířství a k tisku tkanin, a dále také k moření osiva. Přidává se do průmyslových hnojiv [2].

2 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

V experimentální části byl hledán nejvhodnější postup pro přípravu tří po sobě jdoucích sloučenin manganu. Sloučeniny manganu byly vybrány tak, aby jejich příprava nepřekračovala náročnost Praktika z anorganické chemie II, a to po stránce náročnosti na techniku přípravy, bezpečnost a časový rozsah praktika. Pro vybrané sloučeniny byly optimalizovány dva postupy přípravy. K získání sloučenin byly využity znalosti základní preparační techniky. Byl sestaven také časový harmonogram jednotlivých postupů. U získaných látek, pokud to vybavení laboratoře dovozovalo, byla zjišťována kvalita.



Obrázek 6: Reakční schéma přípravy

2.1 Příprava uhličitanu manganatého

Uhličitan manganatý vytváří růžové krystalky nebo téměř bezbarvý prášek, který se nerozpouští ve vodě i v jiných organických rozpouštědlech. S kyselinami reaguje za vzniku příslušné soli manganaté.

2.1.1 Příprava uhličitanu manganatého ze síranu manganatého

Uhličitan manganatý MnCO_3 se připravuje srážením z roztoků manganatých solí alkalickými uhličitanými.



Pracovní postup:

Monohydrát síranu manganatého byl rozpuštěn ve 150 cm³ destilované vody. Byl připraven nasycený roztok z ekvimolárního množství uhličitanu sodného Na_2CO_3 . Roztok uhličitanu

sodného byl postupně po malých dávkách přidáván k roztoku síranu manganatého za neustálého míchání. Po přidání veškerého roztoku uhličitanu sodného vzniklá směs uhličitanu manganatého a síranu sodného Na_2SO_4 byla přivedena k varu a chvíli povařena. Vzniklá sraženina byla nechána usadit se, matečný louh byl slit. Sraženina byla několikrát promyta vodou do úplného odstranění síranových aniontů, jejichž přítomnost byla ověřována pomocí roztoku chloridu barnatého. Přečištěný uhličitan manganatý byl odfiltrován na Büchnerově nálevce za sníženého tlaku.

2.2 Příprava oxidu manganato-manganitého

Oxid manganato-manganitý vytváří černý prášek, který je nerozpustný ve vodě. Rozpouští se v kyselině chlorovodíkové.

2.2.1 Příprava oxidu manganato-manganitého z uhličitanu manganatého

Oxid manganato-manganitý Mn_3O_4 se z uhličitanu manganatého připravuje žiháním.



Pracovní postup:

Uhličitan manganatý, který byl získán dle postupu uvedeného v bodě 2.1.1., byl i s filtračním papírem kvantitativně převeden do žihacího kelímku a žihán. Po spálení filtračního papíru bylo žihání přerušeno. Obsah v žihacím kelímku byl rozetřen na jemný prášek. Poté se v žihání uhličitanu manganatého pokračovalo za občasných promíchání ještě asi 35 minut, dokud veškerý uhličitan se nepřeměnil na černý oxid manganato-manganitý.

2.2.2 Příprava oxidu manganato-manganitého z hydroxidu manganatého

Hydroxid manganatý $\text{Mn}(\text{OH})_2$ se vylučuje z roztoků manganatých solí po přidání alkalického hydroxidu. Vyloučený bílý hydroxid manganatý na vzduchu rychle tmavne. Žiháním přechází na oxid manganato – manganitý Mn_3O_4 .



Pracovní postup:

Monohydrát síranu manganatého byl rozpuštěn v minimálním množství vody. Z ekvimolárního množství hydroxidu sodného byl připraven nasycený roztok. K roztoku síranu manganatého byl po malých dávkách za neustálého míchání přidáván připravený roztok hydroxidu sodného. Po přidání celého objemu roztoku hydroxidu byla sraženina vzniklého hydroxidu manganatého $\text{Mn}(\text{OH})_2$ přivedena k varu a chvíli povařena. Poté byla zfiltrována na Büchnerově nálevce za sníženého tlaku. Sraženina byla vyjmuta společně s filtračním papírem a kvantitativně převedena do žihacího kelímku. Po spálení filtračního papíru bylo žihání přerušeno. Reakční směs v kelímku byla rozetřena na prášek. Poté se v žihání pokračovalo, dokud se veškerý hydroxid manganatý nepřeměnil na požadovaný oxid. Během žihání byla směs promíchávána.

2.3 Příprava chloridu manganatého

Chlorid manganatý MnCl_2 z roztoků krystalizuje nejčastěji jako tetrahydrát chloridu manganatého v podobě růžových krystalků. Chlorid manganatý je dobře rozpustný ve vodě, ethanolu či methanolu. Tetrahydrát chloridu manganatého se nejčastěji připravuje

rozpuštěním uhličitanu manganatého v kyselině chlorovodíkové či reakcí oxidů manganu s kyselinou chlorovodíkovou.

2.3.1 Příprava tetrahydrátu chloridu manganatého z uhličitanu manganatého

Uhličitan manganatý reaguje s kyselinou chlorovodíkovou za vzniku chloridu manganatého a oxidu uhličitého, který uniká do okolí. Reakce probíhá bouřlivě. Vznik a uvolňování oxidu uhličitého je také důkazem přítomnosti CO_3^{2-} iontů ve sraženině.



Pracovní postup:

Uhličitan manganatý připravený podle bodu 2.1.1 byl kvantitativně převeden z filtračního papíru do kádinky. K uhličitanu bylo po malých dávkách za neustálého míchání přidáváno ekvimolární množství koncentrované kyseliny chlorovodíkové. Po přidání veškeré kyseliny byl získaný roztok přelit do odpařovací kádinky a zředěn destilovanou vodou na objem asi 50 cm^3 . Roztok byl zahuštěn zahříváním na topné desce. Po vytvoření souvislé vrstvy krystalků na hladině roztoku byl zahuštěný roztok chloridu manganatého ponechán za neustálého míchání chladnout nejdříve volně na vzduchu, poté byl chlazen ve směsi vody a ledu. Získané krystalky byly sušeny pod UV lampou do té doby, dokud nezbarvily do růžova.

Růžové krystalky chloridu manganatého byly také získány tím, že vzniklý roztok chloridu manganatého nebyl odpařován na topné desce, nýbrž byl ponechán k volné krystalizaci.

2.3.2 Příprava tetrahydrátu chloridu manganatého z oxidu manganato-manganitého

Oxid manganato-manganitý reaguje s kyselinou chlorovodíkovou za vzniku chlóru.



Pracovní postup:

K oxidu manganato-manganitému bylo přidáno ekvimolární množství koncentrované kyseliny chlorovodíkové. Reakční směs byla mírně zahřívána do té doby, dokud veškerý oxid nezreagoval. Získaný roztok byl zředěn destilovanou vodou na objem 50 cm^3 , přefiltrován přes skládaný filtr do odpařovací kádinky a dán na odpařování na topnou desku. Po vytvoření souvislé vrstvičky krystalků na hladině roztoku bylo odpařování ukončeno, roztok byl nejdříve chlazen na vzduchu, poté ve směsi vody a ledu. Získané krystalky byly vysušeny filtračním papírem a dosušeny pod UV lampou, dokud se nezbarvily do růžova.

Jak je uvedeno v bodě 2.3.1, bylo možné přefiltrovaný roztok nechat, aby krystalky tetrahydrátu chloridu manganatého $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ z roztoku volně vykryštovaly.

3 VÝSLEDKY A DISKUZE

3.1 Uhličitan manganatý

Uhličitan manganatý MnCO_3 byl připravovaný jednou metodou – srážením.

3.1.1 Příprava uhličitanu manganatého

Na přípravu uhličitanu byl použit 20% nadbytek uhličitanu sodného. Při přidávání roztoku uhličitanu sodného se vylučovala sraženina, která měla bílou barvu se slabě růžovým nádechem. Po přidání veškerého roztoku byla směs zahřívána, přivedena k varu a několik minut povařena. Během zahřívání vyloučená sraženina trochu ztmavla. Po přerušení zahřívání byla sraženina uhličitanu sodného ponechána usadit se, matečný louh byl slit. Sraženina byla čtyřikrát promyta vodou do úplného odstranění síranových aniontů, které byly dokazovány roztokem chloridu barnatého. V případě jejich přítomnosti se vytvořila bílá sraženina. Poté byla sraženina zfiltrována na Büchnerově nálevce. Doba přípravy uhličitanu manganatého trvala 45 minut, kdy časově nejnáročnější bylo promývání sraženiny destilovanou vodou do úplného odstranění síranových iontů.



Obrázek 7: Uhličitan manganatý získaný dle bodu 2.1.1

3.1.2 Praktický výtěžek

Při přípravě uhličitanu manganatého bylo použito 24 g monohydrátu síranu manganatého a 18 g uhličitanu sodného.

$$m_{\text{teoret}}(\text{MnCO}_3) = M_r(\text{MnCO}_3) \cdot \frac{m(\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O})}{M_r(\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O})}$$

$$m_{\text{teoret}}(\text{MnCO}_3) = 114,946 \cdot \frac{24}{169,015} = 16,32 \text{ g}$$

Výtěžnost uhličitanu manganatého připraveného srážecí metodou nebyla stanovována. Získaný uhličitan manganatý byl dále zpracováván.

3.1.3 Kontrola kvality

Kontrola čistoty uhličitanu manganatého je založena na důkazu uhličitanových aniontů. Při reakci uhličitanu s kyselinou chlorovodíkovou dochází ke vzniku a k uvolňování oxidu uhličitého.

Malé množství připraveného uhličitanu manganatého bylo převedeno do zkumavky, k vzorku bylo přidáno několik kapek koncentrované kyseliny chlorovodíkové. Po přidání kyseliny byla pozorována bouřlivá reakce vzniku oxidu uhličitého a jeho únik do okolí. Ve zkumavce se vytvořil nahnědlý roztok.

3.2 Oxid manganato-manganitý

Oxid manganato-manganitý byl připravován dvěma způsoby – žiháním hydroxidu manganatého a termickým rozkladem uhličitanu manganatého na vzduchu.

3.2.1 Příprava oxidu manganato-manganitého z uhličitanu manganatého

Uhličitan připravený dle bodu 2.1.1 byl kvantitativně převeden z Büchnerovy nálevky do žihacího kelímku. Při žihání byl nejdříve spálen filtrační papír, poté bylo žihání přerušeno, aby byl obsah v kelímku rozetřen. Asi po 35 minutách bylo žihání ukončeno. Výtěžek byl ponechán na vychladnutí na vzduchu. Celková doba přípravy trvala 50 minut.



Obrázek 8: Oxid manganato-manganitý z MnCO_3

3.2.2 Příprava oxidu manganato-manganitého z hydroxidu manganatého

Na přípravu oxidu manganato-manganitého bylo zapotřebí nejprve připravit ve vodě nerozpustný hydroxid manganatý. Při přidávání roztoku hydroxidu sodného k nasycenému roztoku síranu manganatého se vytvářela bílá sraženina, která velmi rychle měnila barvu na hnědou. Po přidání celého objemu připraveného roztoku hydroxidu byla reakční směs přivedena k varu a chvíli povařena, aby filtrace na Büchnerově nálevce proběhla lépe a rychleji. Na filtračním papíře bylo pozorováno, jak vyloučený produkt na vzduchu velmi rychle tmavne (do tmavě hnědého zbarvení). Hydroxid manganatý byl i s filtračním papírem kvantitativně převeden do žíhacího kelímku. Bylo zahájeno žíhání, kdy nejdříve byl spálen filtrační papír, poté bylo zahřívání přerušeno, aby byl obsah rozetřen na jemný prášek. Poté se pokračovalo v žíhání směsi po dobu asi 35 minut. Produkt byl ponechán vychladnout.

Doba pokusu trvala 80 minut, podstatnou část časového intervalu zabrala příprava hydroxidu manganatého na žíhání, a to 30 minut. Žíhání připraveného hydroxidu manganatého trvalo 50 minut, kdy nejdříve se čekalo, až shoří filtrační papír. Poté se ještě reakční směs žíhala přibližně 35 minut.

3.2.3 Praktický výtěžek

Na přípravu byl použit uhličitan manganatý. Jeho hmotnost nebyla určována, proto při výpočtu teoretického výtěžku je počítáno s teoretickým výtěžkem uhličitanu manganatého.

$$m_{\text{teoret}}(\text{Mn}_3\text{O}_4) = M_r(\text{Mn}_3\text{O}_4) \cdot \frac{m_{\text{teoret}}(\text{MnCO}_3)}{3 \cdot M_r(\text{MnCO}_3)}$$

$$m_{\text{teoret}}(\text{Mn}_3\text{O}_4) = 228,81 \cdot \frac{16,32}{3 \cdot 114,946} = 10,83 \text{ g}$$

Druhou metodou přípravy oxidu manganato-manganitého bylo žíhání hydroxidu manganatého, jenž byl připraven z 25 g monohydrátu síranu manganatého $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ a 12 g NaOH. Množství připravovaného hydroxidu manganatého nebylo stanoveno, proto také je zde počítáno při výtěžku Mn_3O_4 s maximálním možným výtěžkem hydroxidu.

$$m_{\text{teoret}}(\text{Mn}(\text{OH})_2) = M_r(\text{Mn}(\text{OH})_2) \cdot \frac{m(\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O})}{M_r(\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O})}$$

$$m_{\text{teoret}}(\text{Mn}(\text{OH})_2) = 88,952 \cdot \frac{25}{169,015} = 13,16 \text{ g}$$

$$m_{\text{teoret}}(\text{Mn}_3\text{O}_4) = M_r(\text{Mn}_3\text{O}_4) \cdot \frac{m_{\text{teoret}}(\text{Mn}(\text{OH})_2)}{3 \cdot M_r(\text{Mn}(\text{OH})_2)}$$

$$m_{\text{teoret}}(\text{Mn}_3\text{O}_4) = 228,81 \cdot \frac{13,16}{3 \cdot 88,952} = 11,28 \text{ g}$$

Tabulka 8: Teoretický a praktický výtěžek Mn_3O_4

Mn_3O_4	teoretický výtěžek	praktický výtěžek	procentuální výtěžek
z MnCO_3	10,83 g	12,0 g	110,8 %
z $\text{Mn}(\text{OH})_2$	11,28 g	13,1 g	116,1 %

U obou postupů bylo získané množství oxidu manganato-manganitého větší než bylo teoreticky spočteno. Tento rozdíl mohl být způsoben nedokonalým spálením filtračního papíru a nečistotami získané ze žihacího kelímku.

3.2.4 Kontrola čistoty

Kontrola čistoty pomocí teploty tání nemohla být provedena, protože teplota tání je příliš vysoká. V laboratoři se nenachází přístroj, který by tuto hodnotu změřil. Specifická reakce, díky které by došlo k ověření čistoty, nebyla v literatuře uvedena. Podle teploty přípravy bylo možné usuzovat, že připravená látka byla oxid manganato-manganitý Mn_3O_4 . Jak bylo vyčteno v dostupné literatuře [9], oxid manganato-manganitý bývá černě zbarven. Získaný produkt byl černě zbarven.

3.3 Chlorid manganatý

Světle růžový chlorid manganatý byl připravován reakcí uhličitanu manganatého s kyselinou chlorovodíkovou a reakcí oxidu manganato-manganitého rovněž s kyselinou chlorovodíkovou.

3.3.1 Příprava tetrahydrátu chloridu manganatého z uhličitanu manganatého

Z vypočítaného množství monohydrátu síranu manganatého a uhličitanu sodného byl připraven uhličitan podle bodu 2.1.1. Získaná růžová sraženina uhličitanu manganatého byla kvantitativně převedena do kádinky, do které byla přidávána po menších částech kyselina chlorovodíková. Při přilévání kyseliny vznikaly bublinky vznikajícího oxidu uhličitého, který unikal do ovzduší. Po přidání celého objemu kyseliny vznikl tmavě hnědočervený roztok, který byl přilít do odpařovací kádinky a dán na odpaření na topnou desku. Při vytvoření souvislé vrstvy krystalků byl obsah v kádince ochlazen. Vyloučené krystalky byly zfiltrány na Büchnerově nálevce a vysušeny pod UV lampou. Vyloučené krystalky byly zbarveny světle růžově.

Bylo také vyzkoušeno nechat vzniklý tmavě hnědočervený roztok chloridu manganatého na volnou krystalizaci. Po několika dnech se vytvořily růžové krystalky.

Příprava tetrahydrátu chloridu manganatého trvala 90 minut. Příprava roztoku chloridu manganatého z uhličitanu manganatého trvala přibližně 15 minut. Nejdelší časový úsek přípravy bylo odpařování přebytečné vody na topné desce.



Obrázek 9: $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ – volná krystalizace

3.3.2 Příprava tetrahydrátu chloridu manganatého z oxidu manganato-manganitého

K oxidu manganato-manganitému bylo přilito ekvimolární množství koncentrované kyseliny chlorovodíkové. Reakční směs byla mírně zahřívána do té doby, dokud veškerý oxid nezreagoval. Poté byl obsah v kádince zředěn destilovanou vodou asi na 50 cm^3 . Tmavě hnědočervený roztok byl přefiltrován přes skládaný filtrační papír do odpařovací kádinky. Roztok byl dán na topnou desku. Když došlo k vyloučení souvislé vrstvy krystalků, byla směs ochlazená a krystalky byly zfiltrány na Büchnerově nálevce. Vyloučené krystalky byly usušeny na okraji pod UV lampou.

Příprava tetrahydrátu chloridu manganatého trvala 90 minut, kdy opět největší časový úsek přípravy bylo odpařování přebytečné vody na topné desce.



Obrázek 10: $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

3.3.3 Praktický výtěžek

Tetrahydrát chloridu manganatého byl připravován z oxidu manganato-manganitého a z uhličitanu manganatého.

Na přípravu uhličitanu manganatého bylo použito 14,7 g $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ a 9,2 g Na_2CO_3 .

$$m_{\text{teoret}}(\text{MnCO}_3) = M_r(\text{MnCO}_3) \cdot \frac{m(\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O})}{M_r(\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O})}$$

$$m_{\text{teoret}}(\text{MnCO}_3) = 114,946 \cdot \frac{14,7}{169,015} = 10 \text{ g}$$

$$m_{\text{teoret}}(\text{MnCl}_2) = M_r(\text{MnCl}_2) \cdot \frac{m(\text{MnCO}_3)}{M_r(\text{MnCO}_3)}$$

$$m_{\text{teoret}}(\text{MnCl}_2) = 125,844 \cdot \frac{10}{114,946} = 10,9 \text{ g}$$

$$m_{\text{teoret}}(\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}) = M_r(\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}) \cdot \frac{m(\text{MnCl}_2)}{M_r(\text{MnCl}_2)}$$

$$m_{\text{teoret}}(\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}) = 197,905 \cdot \frac{10,9}{125,844} = 17,1 \text{ g}$$

Druhým způsobem přípravy tetrahydrátu chloridu manganatého byla reakce oxidu manganato-manganitého s kyselinou chlorovodíkovou. Na přípravu bylo použito 6 g Mn_3O_4 .

$$m_{\text{teoret}}(\text{MnCl}_2) = 3 \cdot M_r(\text{MnCl}_2) \cdot \frac{m(\text{Mn}_3\text{O}_4)}{M_r(\text{Mn}_3\text{O}_4)}$$

$$m_{\text{teoret}}(\text{MnCl}_2) = 3 \cdot 125,844 \cdot \frac{6}{228,81} = 9,9 \text{ g}$$

$$m_{\text{teoret}}(\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}) = M_r(\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}) \cdot \frac{m(\text{MnCl}_2)}{M_r(\text{MnCl}_2)}$$

$$m_{\text{teoret}}(\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}) = 197,905 \cdot \frac{9,9}{125,844} = 15,6 \text{ g}$$

Tabulka 9: Teoretický a praktický výtěžek $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

$\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$		teoretický výtěžek	praktický výtěžek	procentuální výtěžek
z MnCO_3		17,1 g	9,2 g	53,8 %
z Mn_3O_4	MnCO_3	15,6 g	7,8 g	50 %
	$\text{Mn}(\text{OH})_2$	15,6 g	9,9 g	63,5 %

Získané množství tetrahydrátu chloridu manganatého se výrazně liší od výpočtem určeného množství. Hmotnost výtěžků získané z oxidu manganato-manganitého byla ovlivněna čistotou oxidu připraveného v předešlém kroku. Ke ztrátám došlo ulpěním krystalků na stěnách použitého skla.

3.3.4 Kontrola kvality

Kontrolu kvality tetrahydrátu chloridu manganatého bylo možné ověřit si na základě jeho rozpustnosti ve vodě a v ethanolu. Do zkumavky bylo vloženo několik krystalků získaného tetrahydrátu chloridu manganatého, ke kterým bylo přidáno několik kapek vody. Toto samé bylo provedeno s použitím rozpouštědla ethanolu místo vody. Bylo pozorováno, jestli se krystalky rozpouštějí v pozorované kapalině.

Tabulka 10: Rozpustnost $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

$\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	voda	ethanol
z MnCO_3	ano	ano
z Mn_3O_4	MnCO_3	ano
	$\text{Mn}(\text{OH})_2$	ano

U tetrahydrátu chloridu manganatého bylo možné pozorovat ztrátu vody v podobě kapiček při zahřívání vzorku v kapiláře v bodotávku. Tabelovaná teplota, při které dochází ke ztrátám dvou molekul vod, je $109\text{ }^\circ\text{C}$ [5].

Do kapiláry bylo nasypáno několik krystalků pozorované látky. Kapilára byla vložena do bodotávku a při postupném zvyšování teploty bylo pozorováno, při jaké teplotě dochází na stěnách kapiláry k vylučování malinkých kapiček vody. Tato teplota byla zaznamenána.

Při zahřívání krystalků tetrahydrátu chloridu manganatého dochází nejdříve k rozpouštění v krystalické vodě a poté dochází k ztrátám vody. Tabelovaná teplota tání tetrahydrátu je $58\text{ }^\circ\text{C}$ [5]. Při odečítání hodnot mohlo dojít k odchylkám díky špatnému určení bodu, kdy došlo k rozpuštění. Tento bod se určoval, když se u krystalků vytvořila kapička vody. Při postupném zvyšování teploty došlo k odpaření vytvořené kapičky vody a u krystalků v kapiláře nebyly pozorovány viditelné změny.

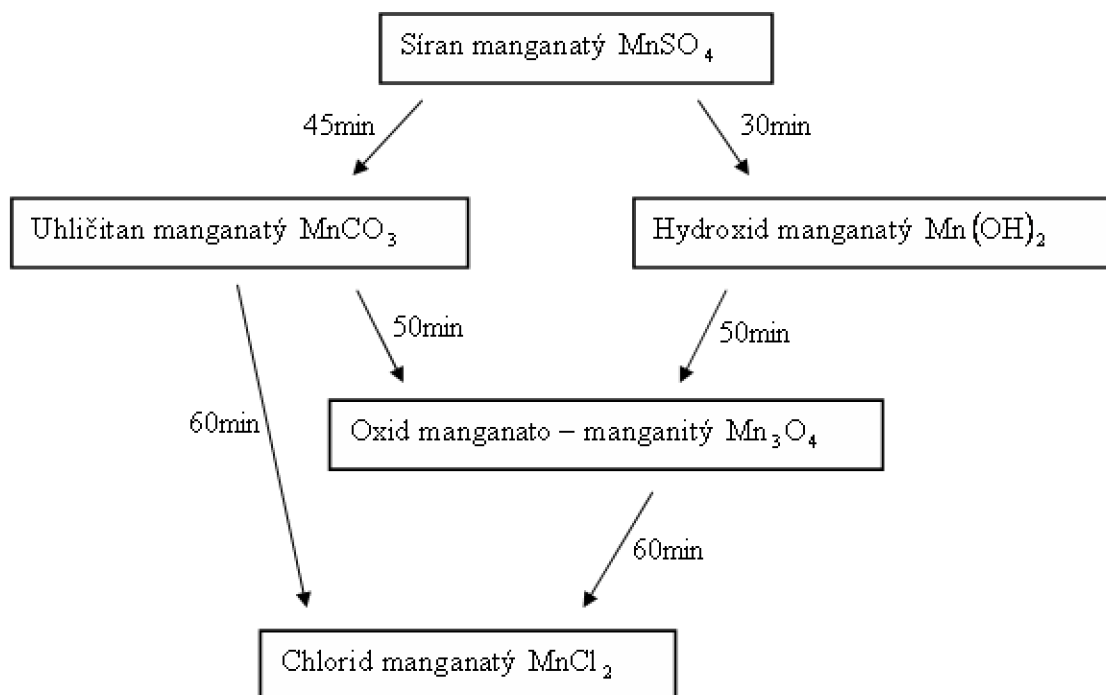
Tabulka 11: Zjištěné teploty, kdy došlo k vytváření kapiček vody

$\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	odečtená teplota
pokus č. 1	$69,1\text{ }^\circ\text{C}$
pokus č. 2	$71\text{ }^\circ\text{C}$

3.4 Zhodnocení dosažených výsledků

Na přípravu tří po sobě jdoucích sloučenin manganu byly vybrány následující sloučeniny: uhličitán manganatý, oxid manganato-manganitý a tetrahydrát chloridu manganatého. Přípravy těchto sloučenin byly navrženy tak, aby časová a technická náročnost odpovídala náplni předmětu Praktikum z anorganické chemie II.

Jako první byl připravován uhličitán srážením manganatých solí rozpustnými uhličitany. Vzniklá sraženina byla dále zpracována žiháním na černý prášek oxidu manganato-manganitého. Následovala reakce s koncentrovanou kyselinou chlorovodíkovou a rušená krystalizace tetrahydrátu chloridu manganatého z roztoku. Doba přípravy všech sloučenin trvala přibližně 185 minut, ale čas přípravy byl ovlivněn počtem promývání sraženiny a také množstvím roztoku, které bylo dáno na odpařování na topnou desku.



Obrázek 11: Časové schéma jednotlivých kroků

3.4.1 Uhličitan manganatý

Příprava uhličitanu manganatého byla provedena podle postupu uvedeného v bodě 2.1.1. Postup přípravy měl jasný průběh. Přítomnost uhličitanu manganatého ve vyloučené sraženině šlo dokázat zkouškou, kdy malá část sraženiny byla vložena do zkumavky. Ke sraženině ve zkumavce byla přidána kyselina chlorovodíková, přidavek kyseliny byl provázen slyšitelnými a viditelnými projevy unikajícího oxidu uhličitého.

3.4.2 Oxid manganato-manganitý

Oxid manganato-manganitý byl připravován oběma způsoby, které jsou uvedeny v bodech 2.2.1. a 2.2.2. I když výtěžnost oxidu připraveného z hydroxidu manganatého byla vyšší než z uhličitanu, častěji byl využíván postup, kdy byl tepelně rozkládán uhličitan manganatý. Tento postup byl upřednostňován, protože získávání uhličitanu manganatého z roztoku bylo o trochu snadnější než v případě hydroxidu. Produkty získané z obou metod měly značně rozdílné hmotnosti oproti teoretickému výpočtu. Tento rozdíl mohl být způsoben nečistotami z žíhacího kelímku. Bohužel čistotu nebylo možno laboratorně ověřit.

3.4.3 Tetrahydrát chloridu manganatého

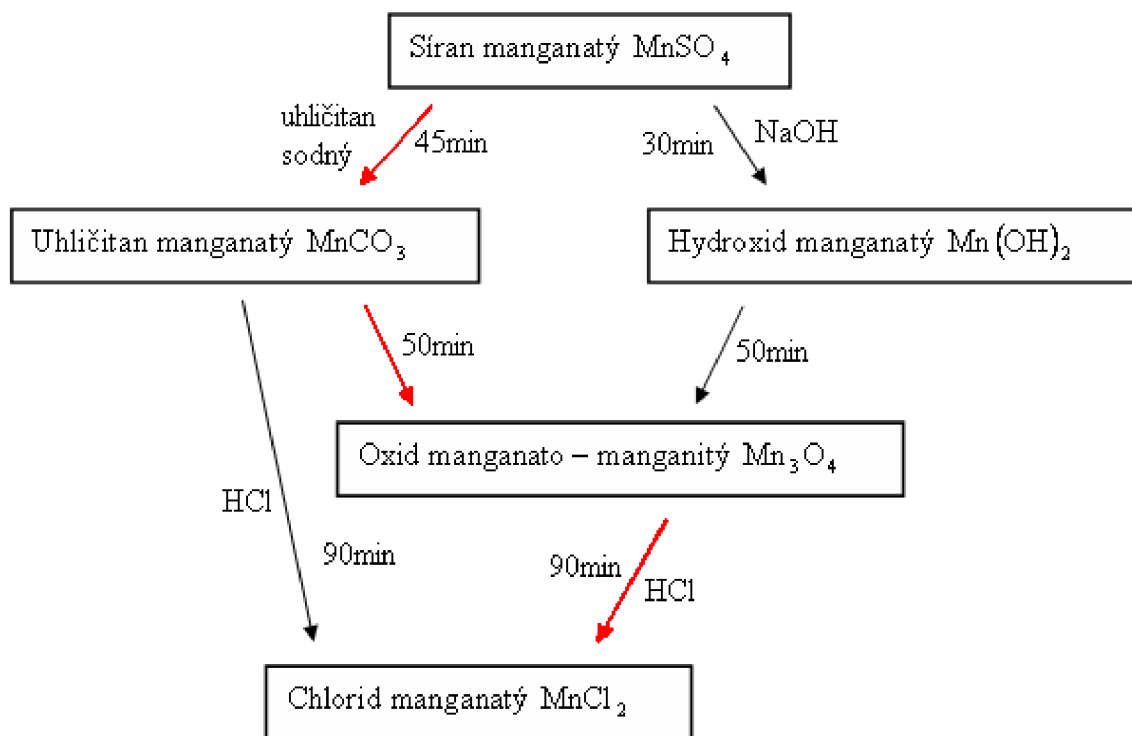
Tetrahydrát chloridu manganatého byl získáván jak z uhličitanu manganatého, tak i z oxidu manganato-manganitého, jak bylo popsáno v bodě 2.3.1 a 2.3.2.. Příprava z oxidu manganatého byla upřednostňována díky méně náročnější práci. Byla vyzkoušena volná i rušená krystalizace. Volnou krystalizací se získaly krásně světle růžové krystalky tetrahydrátu chloridu manganatého. Tuto možnost však nelze doporučit vzhledem k několikátýdennímu trvání. Získané výtěžky tetrahydrátu chloridu manganatého se velmi

značně lišily od vypočítaných hodnot. Hmotnost produktu mohla záviset na tom, jak moc byl výtěžek usušen pod UV lampou, kdy mohlo dojít k dehydrataci – ke ztrátám vody.

3.5 Konečné schéma přípravy tří po sobě jdoucích sloučenin manganu

Pro finální postup přípravy tří po sobě jdoucích sloučenin manganu byly vybrány následující sloučeniny: uhličitan manganatý, oxid manganato-manganitý a tetrahydrát chloridu manganatého. Jako první byl připravován uhličitan srážením manganatých solí rozpustnými uhličitany. Vzniklá sraženina byla dále zpracována žháním na černý prášek oxidu manganato-manganitého. Následovala reakce s koncentrovanou kyselinou chlorovodíkovou a rušená krystalizace tetrahydrátu chloridu manganatého. Doba přípravy všech tří sloučenin trvala přibližně 185 minut, ale čas přípravy byl ovlivněn počtem promývání sraženiny a také množstvím roztoku, které bylo dáno na odpařování na topnou desku

Jednotlivé návody pro studenty jsou uvedeny v příloze.



Obrázek 12: Konečné schéma přípravy tří po sobě jdoucích sloučenin manganu

4 ZÁVĚR

Cílem této práce bylo najít optimální způsob přípravy tří po sobě jdoucích sloučenin manganu s možností jejich využití v praxi z anorganické chemie. V teoretické části byl popsán výskyt, fyzikální a chemické vlastnosti manganu a vybrané jeho sloučeniny. V praktické části byl vyhledán nejvhodnější postup přípravy po sobě jdoucích sloučenin manganu, sestaven časový harmonogram a u produktů byla dostupnými metodami ověřena čistota.

Cíle bakalářské práce byly splněny.

Jednotlivé návody pro přípravu vybraných tří po sobě jdoucích sloučenin jsou uvedeny v příloze.

POUŽITÉ ZKRATKY

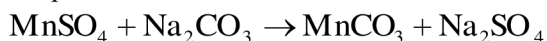
M_r	molekulová relativní hmotnost
m_{teoret}	vypočítaná teoretická hmotnost
hor.	horký

PŘÍLOHA 1

Uhličitan manganatý

Uhličitan manganatý vytváří růžové krystalky nebo téměř bezbarvý prášek, který se nerozpouští ve vodě nebo v jiných organických rozpouštědlech. S kyselinami reaguje za vzniku příslušné soli manganaté. K jeho termickému rozkladu dochází při teplotách vyšších 200 °C.

Princip:



Pracovní postup:

24 g hydrátu síranu manganatého $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ rozpustíme ve 100 cm³ destilované vody. Ekvimolární množství uhličitanu sodného Na_2CO_3 rozpustíme v minimálním množství destilované vody tak, aby vznikl nasycený roztok. Poté přiléváme připravený roztok uhličitanu sodného po malých dávkách k roztoku síranu manganatému za neustálého míchání. Po přidání celého objemu roztoku uhličitanu sodného přivedeme směs vzniklého uhličitanu manganatého a síranu sodného k varu a chvíli povaříme. Vzniklou sraženinu necháme usadit, poté matečný louh slijeme. Vzniklou sraženinu promyjeme destilovanou vodou do úplného odstranění síranových iontů, jejichž přítomnost si ověříme pomocí roztoku chloridu barnatého. Sraženinu uhličitanu manganatého odfiltrujeme na Büchnerově nálevce za sníženého tlaku. Dále pokračujeme podle postupu pro získávání oxidu manganato-manganitého.

Kontrolní otázky:

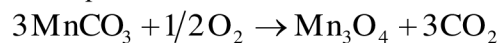
1. Vypočítejte maximální možný výtěžek uhličitanu manganatého.
2. Nakreslete strukturní elektronový vzorec uhličitanového iontu.
3. V dostupné literatuře vyhledejte rozpustnost uhličitanu ve dvou rozpouštědlech.
4. Vyhledejte praktické využití uhličitanu manganatého.

PŘÍLOHA 2

Oxid manganato-manganitý

Oxid manganato-manganitý vytváří černý prášek, který je nerozpustný ve vodě. Rozpouští se v kyselině chlorovodíkové.

Princip:



Pracovní postup:

Uhličitan manganatý sbalíme s filtračním papírem a kvantitativně převedeme do žíhacího kelímku. Začneme žíhat. Po spálení filtračního papíru žíhání přerušíme a obsah v kelímku rozetřeme na jemný prášek. Poté dál pokračujeme v žíhání za občasného míchání ještě asi 40 minut. Vzniklý oxid manganato – manganitý necháme vychladnout a pak zvážíme.

Kontrolní otázky:

1. Určete maximální možný výtěžek oxidu manganato-manganitého.
2. Vysvětlete pojem podvojný oxid a uveďte příklad.
3. V literatuře nalezněte jinou možnost přípravy oxidu.
4. Vyhledejte další oxidy manganu a napište vyčíslené rovnice jejich reakcí s kyselinou chlorovodíkovou.

PŘÍLOHA 3

Tetrahydrát chloridu manganatého

Chlorid manganatý MnCl_2 z roztoků krystalizuje nejčastěji jako tetrahydrát chloridu manganatého v podobě růžových krystalků. Je dobře rozpustný ve vodě, ethanolu či methanolu. Taje při $58\text{ }^\circ\text{C}$. Tetrahydrát chloridu manganatého se nejčastěji připravuje rozpuštěním uhličitanu manganatého v kyselině chlorovodíkové či reakcí oxidu manganu s kyselinou chlorovodíkovou.

Princip:



Pracovní postup:

K 8 g oxidu manganato-manganitého v kádince přilijeme takové množství koncentrované kyseliny chlorovodíkové, aby veškerý oxid zreagoval. Reakční směs mírně zahříváme do té doby, dokud veškerý oxid nezreaguje. Vše provádíme v digestoři. Získaný roztok zředíme destilovanou vodou na objem 50 cm^3 . Tmavě hnědočervený roztok chloridu manganatého přefiltrujeme přes skládaný filtr do odpařovací kádinky. Zahustíme roztok na topné desce, až se vytvoří souvislá vrstvička krystalků. Zahuštěný roztok nejprve necháme chladnout na vzduchu, poté chladíme ve směsi vody a ledu. Získané krystalky vysušíme filtračním papírem a dosušíme pod UV lampou.

U získaných krystalků tetrahydrátu chloridu manganatého provedeme zkoušku rozpustnosti. Do zkumavek nalijeme asi 1 cm destilované vody a ethanolu, k roztokům přidáme několik získaných krystalků. Pozorujeme jejich rozpustnost ve vodě a v ethanolu.

Kontrolní otázky:

1. Určete teoretický výtěžek tetrahydrátu chloridu manganatého.
2. Vypočítejte, kolik gramů tetrahydrátu chloridu manganatého je rozpuštěno v nasyceném roztoku o teplotě $0\text{ }^\circ\text{C}$, jehož hmotnost je 25 g.
3. Spočítejte, kolik chloru (dm^3) za normálních podmínek během reakce vznikne.
4. V dostupné literatuře vyhledejte jiné možnosti přípravy chloridu manganatého a napište jejich rovnice.

POUŽITÁ LITERATURA:

- [1] GREENWOOD, N.N.; EARNSHAW, A. *Chemie prvků : Svazek II*. 1. vydání. Praha : Informatorium, 1993. 794 - 1635 s. ISBN 80-85427-38-9
- [2] REMY, Heindrich. *Anorganická chemie : II. díl. 2.* české vydání. Praha : STNL, 1971. 816 s.
- [3] . KAŠPÁREK, F.; PATOREK, R.; ŠINDELÁŘ, Z; BŘEZINA, F. *Anorganická chemie*. 2. vydání. Olomouc : VUP, 2001. 394 s. ISBN 80-244-0311-0.
- [4] KŮTEK, František: *Anorganická chemie – kovy vedlejší podskupin*. Praha: SNTL, 1996. 140s. ISBN 80-7078-692-2.
- [5] VOHLÍDAL, J.; JULÁK, A.; ŠTULÍK, K. *Chemické a analytické tabulky*. 1. vydání. Praha : Grada, 1999. 647 s. ISBN 80-7169-855-5.
- [6] *Mineralienatlas - Fossilienatlas* [online]. 1999 - 2010 [cit. 2010-05-02]. Dostupné z WWW: <<http://www.mineralienatlas.de/>>.
- [7] *Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie : System-Nummer 56, Mangan*. 8. völlig neu bearbeitete Aufl. Weinheim : Verlag Chemie, 1973. 404 s. ISBN 3-527-85610-2.
- [8] PALEČEK, J.; LINHART, I.; HORÁK, J. *Toxikologie a bezpečnost práce v chemii*. 1. vydání. Praha : VŠCHT, 1999. 189 s. ISBN 80-7080-266-9.
- [9] *Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie : System-Nummer 56, Mangan (Teil C1 - Verbindungen)*. 8. völlig neu bearbeitete Aufl. Weinheim : Verlag Chemie, 1973. 423 s. ISBN 3-527-88620-X.
- [10] MEDENBACH, Olaf; SUSSIECKOVÁ - FORNEFELDOVÁ, Cornelia. *Minerály*. Praha : Ikar, 1995. 286 s. ISBN 80-7176-207-5.
- [11] PILÁTOVÁ, I.; KÁBELOVÁ, B.; RICHTERA, L. *Praktikum z anorganické chemie II.* 1. vydání. Brno : VUT FCH, 2006. 122 s. ISBN 80-214-3140-7.