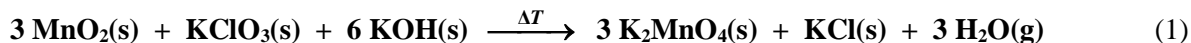
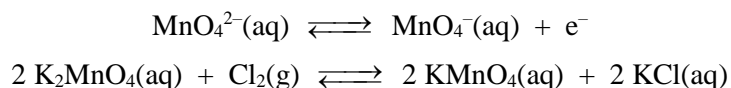


Príprava manganistanu draselného – Postup práce

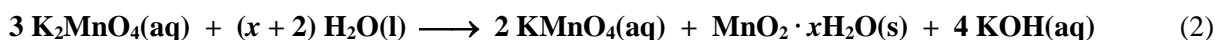
Manganistany sú veľmi silné oxidovadlá v kyslom aj zásaditom prostredí, preto len najsilnejšie oxidovadlá sú schopné zoxidovať mangán v zlúčeninách z niektorých nižších oxidačných stavov priamo na manganistan. Manganistan draselný, ako najdôležitejšia a najčastejšie používaná soľ kyseliny manganistej, ktorá existuje len vo vodnom roztoku, sa preto takmer výlučne pripravuje dvojstupňovou syntézou. Najprv sa pripraví, obvykle alkalickým oxidačným tavením oxidu manganičitého (burelu), mangánan draselný, napr. reakciou



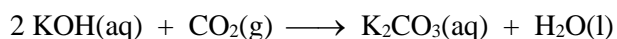
V priemysle sa v druhom stupni syntézy z mangánanu draselného pripraví manganistan draselný elektrochemickou oxidáciou alebo oxidáciou dichlórom



V laboratóriu sa manganistan draselný pripravuje obvyčajne disproporcionačnou reakciou mangánanu draselného pôsobením kyselín alebo iných kyslo reagujúcich látok vo vodných roztokoch. Využíva sa pritom vlastnosť mangánanu draselného, že je stály len v silno zásaditom prostredí, ale v neutrálnom prostredí rýchlo disproporcionuje.



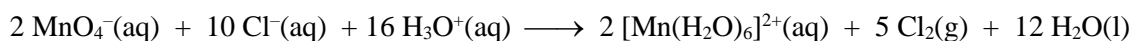
Preto zavádzaním, napr. oxidu uhličitého do zásaditého roztoku mangánanu draselného, získaného vylúhovaním taveniny po reakcii 1 vodou, možno v dôsledku reakcie



prípraviť manganistan draselný v dobrom výťažku.



Vylúčený málo rozpustný hydratovaný oxid manganičitý sa z výsledného fialového roztoku oddelí filtráciou. Namiesto oxidu uhličitého možno do roztoku mangánanu draselného pomaly pridávať aj vodné roztoky niektorých slabých kyselín, napr. kyseliny octovej. Pridanie takých kyselín, ktoré majú aj redukčné vlastnosti, ako sú kyseliny mravčia, šťaveľová, dusitá a pod., môžu súčasne spôsobiť reakciu utvorených manganistanových aniónov až na zlúčeniny mangánaté. Rovnako sa neodporúča aj pridávanie zriedených vodných roztokov silných anorganických kyselín, ktorých už malý nadbytok môže spôsobiť redukcii manganistanov až na mangánaté zlúčeniny. Napr. už chloridové anióny, ako produkty reakcie 1, spôsobujú v mierne kyslom prostredí čiastočnú redukcii manganistanových aniónov na hydratované mangánaté katióny.



Navyše, niektoré silné kyseliny, napr. kyselina chlorovodíková, môžu redukovať aj hydratovaný oxid manganičitý, ako medziprodukt syntézy 3.



Bezvodý manganistan draselný možno izolovať z výsledných nasýtených roztokov neizotermickou kryštalizáciou po ich ochladení na laboratórnu teplotu.

Manganistan draselný je slabo paramagnetická látka s iónovou štruktúrou a je izomorfný s KClO_4 , KBF_4 a BaSO_4 . Tvorí ortorombické tmavopurpurové až čiernefialové hranolčeky kovového lesku, ktoré sú na vzduch stále. Manganistan draselný sa pomerne dobre rozpúšťa vo vode za tvorby intenzívne fialových roztokov, v metanole a acetóne je menej rozpustný. Pri rozpúšťaní v etanole môže dôjsť k explózií. Tuhý manganistan draselný sa pri zohrievaní nad $240 \text{ }^\circ\text{C}$ rozkladá za uvoľňovania dikyslíka. Manganistan draselný je silným oxidačným činidlom v kyslých aj zásaditých roztokoch.

Úloha

Pripravte manganistan draselný zo 4,00 g oxidu manganičitého.

Chemikálie

- oxid manganičitý (burel), MnO_2 , čierna prášková látka
- chlorečnan draselný, KClO_3 , biela kryštalická látka
- hydroxid draselný, KOH , biela tuhá látka, granulky alebo šupinky

Postup

Upozornenie: Pri príprave taveniny a práci s ňou používame ochranný štít.

❶ Železnú misku a železnú tyčinku najprv vyčistíme brúsnym papierom a opláchneme vodou. Potrebné množstvo jemne rozotreného oxidu manganičitého opatrne prežihame asi 10 minút v železnej miske, aby sme odstránili prípadné ľahko oxidovateľné alebo prchavé nečistoty. Potom misku vyprázdňujeme, znova vyčistíme a dáme do nej potrebné množstvá oxidu manganičitého, chlorečnanu draselného s 50% nadbytkom a hydroxidu draselného so 40% nadbytkom vzhľadom na rovn. 1. Zmes dôkladne zhomogenizujeme premiešaním železnou tyčinkou. Potom zmes za stáleho miešania opatrne zohrievame až sa úplne roztaví. V priebehu tavenia oxidačnej zmesi zohrievame železnú misku len slabým svietivým plameňom, aby nedochádzalo k zbytočným stratám dikyslíka uvoľňovaného rozkladom chlorečnanu draselného. Po stuhnutí zmes v miske intenzívne žihame nesvietivým plameňom až do červeného žiaru, kým nenadobudne tmavozelené sfarbenie od vzniknutého mangánu draselného.

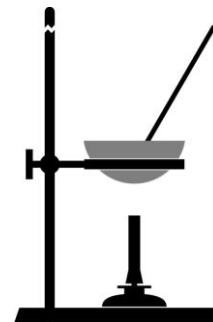
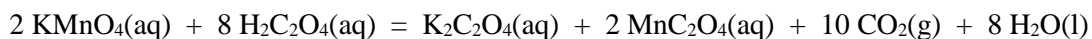
❷ K vychladnutej tuhej zmesi v železnej miske pridáme potrebné množstvo horúcej vody a miernym zohrievaním podporíme jej ďalšie rozpúšťanie. Pridáme približne také množstvo vody, ktoré je potrebné na rozpustenie pripravovaného množstva manganistanu draselného pri laboratórnej teplote. Silno zásaditú reakciu získaného roztoku znížime zavádzaním plynného oxidu uhličitého alebo postupným pridávaním zriedeného roztoku vhodnej kyseliny, napr. octovej. Pôvodne tmavozelený roztok obsahujúci mangánové anióny sa vznikajúcimi manganistanovými aniónmi sfarbí do fialova. Priebeh reakcie kontrolujeme tak, že sklenenou tyčinkou občas preniesieme kvapku roztoku na filtračný papier. Ak sa okolo fialovej škvrny na filtračnom papieri objaví zelený okraj, treba ešte pokračovať v neutralizácii roztoku. Reakcia je skončená, ak vznikne už len fialová škvrna, ktorá však po čase zhnedne.

❸ Zneutralizovanú reakčnú zmes zohrejeme takmer do varu a necháme voľne usadiť. Fialový roztok manganistanu draselného opatrne odlejeme alebo odsajeme do čistej nádoby, prefiltrujeme cez fritový lieviek a necháme odparovať na vodnom kúpeli až do vzniku kryštalizačnej blany. Usadenú zrazeninu hydratovaného oxidu manganičitého dekantujeme viackrát destilovanou vodou, kým roztok v kadičke nie je úplne bezfarebný. Hnedú zrazeninu hydratovaného oxidu manganičitého dosušíme v sušiarňi pri teplote nad $105\text{ }^\circ\text{C}$.

❹ Zahustený roztok manganistanu draselného prelejeme do kryštalizačnej misky a necháme dlhšiu dobu kryštalizovať pri laboratórnej teplote. Ak sme postupovali správne, z roztoku vykryštalizujú len fialové kryštáliky manganistanu draselného. Množstvá ďalších látok prítomných v zahustenom roztoku (KCl , K_2CO_3 , príp. KHCO_3 a nezreagovaný KClO_3), obyčajne dobre rozpustných vo vode, sú také, že by nemalo dochádzať k ich spolukryštalizácii s manganistanom draselným. Preto produkt prvej kryštalizácie obyčajne nemusíme precistiť rekryštalizáciou z vody, len ho odsajeme na fritovom lieviku a dosušíme medzi filtračnými papiermi.

Poznámka

Manganistan draselný je extrémne farebnou látkou, ktorej ružový nádych je viditeľný aj vo veľmi zriedených roztokoch. Predmety (a odevy) znečistené počas práce manganistanom draselným po chvíli zhnednú a nie je ľahké ich vyčistiť. Jednou z možností je využitie reakcie manganistanových aniónov s kyselinou šťaveľovou (= oxálovou), ktorá sa využíva v manganometrii pri stanovení manganistanov. Samotný manganistan sa počas reakcie odfarbuje a slúži tak zároveň ako indikátor konca reakcie. Roztokom kyseliny šťaveľovej (pozor, jed!) môžeme teda odstrániť manganistanové škvrny reakciou



Obr. 1 Aparatúra na alkalické oxidačné tavenie.