

Potenciometrično določevanje mangana pri konstantnem toku

Izdelana je direktna, enostavna in hitra metoda za določevanje mangana v različnih materialih: v manganovih in železovih rudah, aglomeratu, manganovih zlitinah, plavžnih in varilnih žlindrah, varilnih oblogah in varilnih praških. Vzorec razkrojimo v klorovodikovi in fluorovodikovi kislini, nato pa oksidiramo mangan do tretje valence z vrelo mešanico klorove (VII) in fosforjeve (V) kisline. Trivalentni mangan reduciramo z raztopino železo (II) amonijevega sulfata in je poraba reducenta merilo za koncentracijo mangana. Za indikacijo ekvivalentne točke uporabljamo potenciometrijo pri konstantnem toku, ki pri titraciji daje velike spremembe potenciala. Določevanje motita krom in vandij, ne motijo pa silicijev dioksid, železo, titan in molibden ter kloridi sulfati in fluoridi.

PREGLED METOD ZA DOLOČEVANJE MANGANA

Za določevanje mangana obstaja cela vrsta metod, ki dajejo natančne in ponovljive rezultate¹. Poleg fotometričnih postopkov uporabljamo še potenciometrične metode, medtem ko klasičnih npr. gravimetričnih metod zaradi njihove zamudnosti ne uporabljamo več.

Pri volumetrični metodi po Volhardu² in Wolhard-Wolffu³ obarjamo moteče elemente s suspenzijo cinkovega oksida. Če nastalo oborino odfiltriramo, je to Volhardov postopek, če pa titriramo mangan v prisotnosti oborine hidroksidov, je to Volhard-Wolffov postopek. Mangan v obeh primerih določimo s titracijo dvovalentnega mangana v nevtralnem mediju z raztopino kalijevega permanganata. Pri tem se v vrelem dvovalentni mangan oksidira v mangan oksihidrat. Metodi sta univerzalni, saj sta uporabni za analizo rud, jekel, zlitin, aglomerata, žlinder itd., ker moteče elemente odstranimo z obarjanjem. Slaba stran obeh metod je, da reakcija ne poteka stehiometrično, ampak je zelo odvisna od načina dela. Metodi sta zamudni, problematična pa je tudi določitev ekvivalentne točke.

Mangan določujemo tudi tako, da oksidiramo dvovalentni mangan do sedme valence. Oksidacijo lahko izvedemo na več načinov. Zelo je v uporabi oksidacija mangana (Schneider) s peroksidisulfatom⁴, ki poteka v žveplovo (VI) ali dušikovo (V)

kisli raztopini v prisotnosti srebrovega nitrata kot katalizatorja. Dodatek fosforjeve (V) kisline pospešuje oksidacijo in preprečuje obarjanje manganovega (IV) oksida. Reakcijo motita kloridni in bromidni ion in večja količina organskih snovi. Nastali rdečeviolčni permanganat določimo fotometrično pri 525 ali 545 nm. Obarvani ioni ne motijo, če uporabljamo pri fotometriji primerjalni vzorec, pri katerem permanganat razbarvamo z natrijevim nitridom ali natrijevim azidom. Mangan oksidiramo do sedme valence lahko tudi s perodatom kot oksidantom⁶. Oksidacija poteka v žveplovo (VI), dušikovo (V) ali klorovo (VII) kislih raztopinah brez dodatka katalizatorja. Pri visoki vsebnosti železa poteka reakcija, če je navzoča fosforjeva (V) kislina, nastali permanganat pa določimo fotometrično. Obe fotometrični metodi za določevanje mangana se mnogo uporabljata v metalurških laboratorijih za analizo mangana v jeklu, žlindrah, rudah, aluminiju in še v celi vrsti drugih materialov. Oksidirani mangan kot permanganat lahko določimo (Smith) tudi titrimetrično⁶. Najprej odstranimo prebitek srebrovih ionov z dodatkom natrijevega klorida, nato pa titriramo permanganat s standardno raztopino arzenovega (III) oksida. Titrimetrično metodo uporabljamo predvsem za analizo mangana v jeklih, rudah in žlindrah, njena velika prednost pa je, da je hitra. Analizo moti nad 1 % kroma, vanadija, bakra, titana, volframa, niklja in kobalta.

Mangan določujemo tudi z oksidacijo dvovalentnega mangana v trivalentni (Lingane-Karplus), ekvivalentno točko pa določimo potenciometrično⁷. S prebitnim difosfatom tvori mangan pri oksidaciji s permanganatom v slabo kislem ali nevtralnem mediju stabilen manganov (III) difosfatni kompleks, ki ga določimo z navadno potenciometrijo z uporabo platinske in kalomelske elektrode. Prednost te metode je stehiometrična reakcija in hitra določitev. Slaba stran pa je, da se potencial v ekvivalentni točki spremeni le za okrog 100 milivoltov. Analizo moti 0,5 % kobalta, 1 % vanadija in trivalentni krom. Metoda je predvsem uporabna za analizo mangana v manganovih jeklih, v manganovih zlitinah in manganovih rudah.

Dvovalentni mangan oksidiramo do trivalentnega lahko tudi s kromatom v prisotnosti trivalentnega arzena. Pri tem poteka »inducirana« oksidacija iz dvovalentnega v trivalentni mangan⁸. Kvantitativno poteka reakcija v prisotnosti fluoro-

vodikove kisline, ki kompleksno veže nastali trivalentni mangan. Trivalentni mangan reduciramo v kislem v divalentnega z raztopino reducenta, kot indikacijo ekvivalentne točke pa uporabljamo potenciometrijo pri konstantnem toku, to je dve platinski in referenčno kalomelsko elektrodo. Analizo ne motijo silicijev dioksid, železo in krom, uporabna pa je predvsem za analizo manganovih rud in manganovih zlitin.

OSNOVE POSTOPKA

V vzorcu, razkrojenem v klorovodikovi in fluorovodikovi kislini oksidiramo mangan iz druge v tretjo valenco z mešanico klorove (VII) in fosforjeve (V) kisline. Vrela 70 % klorova (VII) kislina je močan oksidant, ki destilira pri 203°C in pri tem ne razpada.

Ugotovljeno je, da se ves mangan popolnoma oksidira pri vrelišču mešanic obeh kislin, tj. pri temperaturi okrog 210°C. Fosforjeva (V) kislina ima pri tem dvojno nalogo: da kompleksira železo v (III) ion in da obdrži nastali trivalentni mangan v kompleksni obliki, s čimer prepreči oksidacijo mangana do višjih valenc. Istočasno se poleg mangana oksidira še krom v kromat in vanadij v vanadat. Oba elementa motita analizo, ker porabljata raztopino reducenta. Potek redukcije zasledujemo potenciometrično pri konstantnem toku. V ekvivalentni točki dobimo zelo velik skok potenciala (okrog 500 mV), kar je velika prednost te metode. Reakcije ne motijo velike količine silicijevega dioksida, železa, titana in molibdena, pač pa motita krom in vanadij. Ne motijo tudi kloridi, sulfati in fluoridi.

UPORABNOST POSTOPKA

Prednost metode je ta, da je direktna, hitra in enostavna in da je uporabna za analizo mangana v celi vrsti materialov. Tako določujemo mangan v manganovih rudah (piroluzit, hausmanit, braunit, manganit), železovih rudah (limonit, siderit, hematit), aglomeratu, plavžnih in varilnih žlindrah, manganovih zlitinah (silikomangan, feromangan vseh vrst), v vseh vrstah varilnih oblog in varilnih praškov (glej tabelo I). Postopek je posebno uporaben pri analizi vseh vrst varilnih oblog, varilnih žlinder in varilnih praškov, ki so zelo komplicirane sestave in ki vsebujejo železove zlitine, jedavec, rutil, silikate, karbonate, organske snovi itd.

POTENCIOMETRIJA S KONSTANTNIM TOKOM

Potenciometrična metoda s konstantnim tokom daje izredne skoke potenciala v ekvivalentni točki¹⁰. Pri delu uporabljamo občutljiv cevni milivoltmeter, dve platinski elektrodi in nasičeno kalomelsko

Tabela 1 — Analizni rezultati različnih materialov

	%			
	Mn	SiO ₂	Fe	Cr
Varilna žindra (bazična)	3,27	21,1	6,2	0,02
Varilna žindra (kislá)	9,47	21,0	7,4	0,03
Varilna obloga (bazična)	2,41	14,7	34,8	0,03
Varilna obloga (kislá)	5,12	13,7	47,6	0,04
Varilni prašek	18,40	34,1	0,9	0,01
Manganova ruda (piroluzit)	51,50	21,2	1,0	0,001
Silikomangan	68,30	17,1	—	—
Feromangan	81,40	1,0	—	—
Limonit	2,77	16,8	40,2	0,01
Siderit	1,75	12,3	36,3	0,01
Aglomerat	2,12	11,6	48,9	0,01
Plavžna žindra	3,15	35,9	0,9	0,004

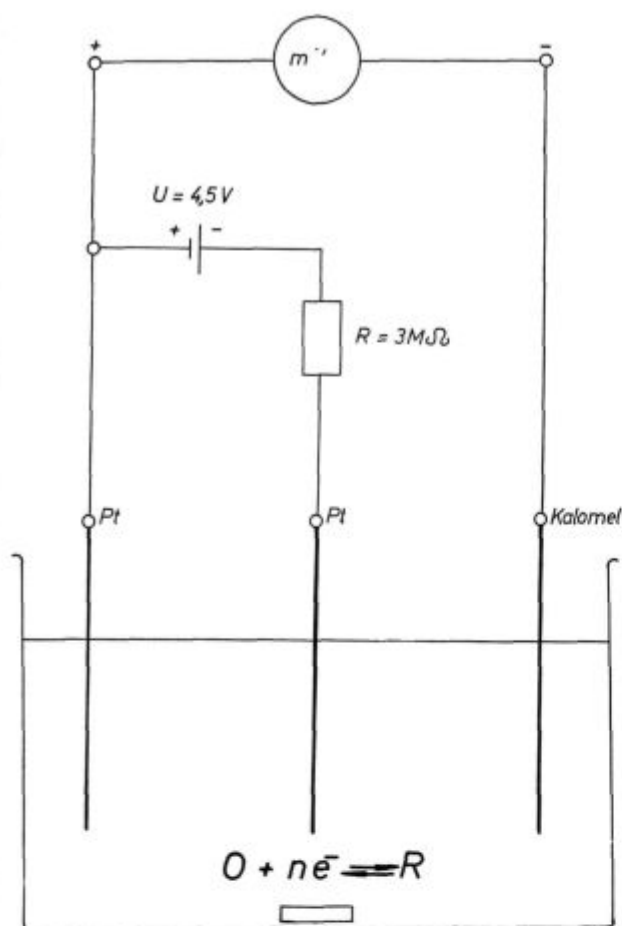
celico kot referenčno elektrodo. Kalomelsko celico priključimo na negativni pol milivoltmetra. Ena platinska elektroda, ki je katodno polarizirana, je priključena na pozitivni pol milivoltmetra, druga anodno polarizirana platinska elektroda pa je vezana preko upora na izvor napetosti (slika 1).

Kot izvor napetosti uporabljamo baterijo 4,5 V, pri izbiri uporov pa upoštevamo, da med obema platinskima elektrodama ne sme teči polariziran tok večji od 10 mikroamperov. Zato navadno uporabljamo upore od 470 kiloohmov (9,6 mikroamperov) do 4,5 megaohmov (1 mikroamper). Opisana uporaba dveh platinskih elektrod in kalomelske elektrode je poznana v literaturi¹¹ kot »potenciometrija pri konstantnem toku«, ki daje hitre in jasne odklone potenciala in je uporabna za celo vrsto okisi-redoksi reakcij.

Ugotovili smo, da je občutljivost metode odvisna od velikosti oziroma površine platinskih elektrod. Največje razlike potenciala so bile pri elektrodah, od katerih je vsaka platinska ploščica imela 100 mm² površine. Pri daljši uporabi platinskih elektrod smo ugotovili, da se elektrodi »postarata« in postaneta manj občutljivi pri dodajanju reagenta, pa tudi padec potenciala v ekvivalentni točki je manjši.

Temu je verjetno vzrok anodno izločeni manganov (IV) oksid, ki ga z elektrod odstranimo z vročo klorovodikovo kislino in 30 % vodikovim peroksidom.

Potencial raztopine pri določevanju mangana je v začetku titracije okrog 1300 milivoltov, pri dodajanju reducenta pade na približno 1200 milivoltov in v ekvivalentni točki na okrog 700 milivoltov, torej pade za 500 milivoltov. Pri dodajanju reducenta dobimo zelo izrazite odklone potenciala tako, da kazalec instrumenta močno poskakuje,



Slika 1
Shema vezave

vendar se vedno vrne v izhodno lego. Po hitrosti vračanja kazalca ob dodatku ene kapljice reducenta lahko ocenimo, kako blizu ekvivalentne točke smo. Ko se po dodatku ene same kapljice reducenta kazalec instrumenta ne vrne več v prvotni položaj, smo dosegli ekvivalentno točko.

POSTOPEK ZA POTENCIOMETRIČNO DOLOČEVANJE MANGANA PRI KONSTANTNEM TOKU

Kemikalije

1. Klorovodikova kislina HCl p. a. (1:1)
2. Fluorovodikova kislina, HF p. a. (40 %)
3. Vodikov peroksid H_2O_2 p. a. (30 %)
4. Zmesna kislina: zmešamo 500 ml klorove (VII) kisline (sp. t. 1,67) in 500 ml fosforjeve (V) kisline (sp. t. 1,69)

5. Raztopina železo (II) amonijevega sulfata: v litrsko bučko vlijemo 500 ml destilirane vode in 50 ml žveplove (VI) kisline (1:1) ter vsujemo vanjo 39,214 g $FeSO_4 (NH_4)_2SO_4 \cdot 6 H_2O$, premešamo, ohladimo in dopolnimo z vodo do znaka. Raztopino hranimo v zaprti temni steklenici in jo pred uporabo vedno standardiziramo.

Aparatura

Za merjenje potencialnih prememb pri potenciometrični titraciji pri konstantnem toku uporabljamo običajen pH-meter. Kalomelsko celico priključimo na negativni pol, eno platinsko elektrodo na pozitivni pol, drugo platinsko elektrodo pa preko upora na izvor napetosti (slika 1). Raztopino mešamo z magnetnim mešalom, raztopino reducenta pa dodajamo iz avtomatske birete.

POSTOPEK ZA DOLOČEVANJE MANGANA

V odvisnosti od količine mangana v vzorcu zatehtamo osušen in homogen vzorec v visoke čaše 250 ml. Pri varilnih žlindrah, varilnih oblogah in varilnih praških zatehtamo 0.5 do 1.0 g vzorca, pri železovih rudah, aglomeratu in plavžni žilindri 1 g, pri manganovih rudah, feromanganu in silikomanganu pa 0.2 g vzorca. Vzorce najprej omočimo z nekaj vode. Pri razkroju manganovih rud uporabljamo 5 ml klorovodikove kisline (1:1), ki ji dodamo nekaj kapljic 30 % vodikovega peroksida. Pri razkroju vseh ostalih materialov pa uporabljamo 5 do 10 ml klorovodikove kisline (1:1) in 20–30 kapljic 40 % fluorovodikove kisline, pač odvisno od količine silicijevega dioksida v vzorcu. Na kuhalniku izparimo raztopino na majhen volumen, nato pa ostanku dodamo 30 ml zmesne kisline. Čaše postavimo na zelo vroč kuhalnik in izparimo raztopino do močnih par klorove (VII) kisline. Raztopina se obarva svetlo do temnoviolično, odvisno od količine mangana. Kislino izparevamo še toliko časa na zelo močnem kuhalniku, da se na površini pojavijo mehurčki. Izparevamo lahko tudi dalj časa, saj smo s poskusi ugotovili, da tudi izguba nekaj mililitrov klorove (VII) kisline ne vpliva na rezultate analize. Čaše nato odstavimo na azbest, kjer jih pustimo, da se ohladi, dolijemo vodo do 150 ml, raztopino popolnoma ohladimo in nato titriramo. Čašo postavimo pod elektrode in vključimo magnetno mešalo. Pri titraciji barva raztopine z dodatkom reducenta zbledi. Zato proti koncu titracije dodajamo reducent po kapljicah. Kazalec instrumenta pri vsakem dodatku močno poskoči, vendar se vrne na začetni potencial. Ko z dodatkom ene kaplje reducenta pade potencial za približno 500 mV, je titracija končana. Odčitamo porabo reducenta na breti in izračunamo vsebnost mangana. Teoretično odgovarja pri enogramski zatehti 1 ml železo (II) amonijevega sulfata 0.549 % Mn. Raztopina reducenta ni stabilna in jo moramo zato standardizirati z normalami (standardna raztopina kalijevega dikromata ali normala za feromangan). Mangan izračunamo iz formule:

$$\% \text{ Mn} = \frac{V \times E \times N \times 100}{Z \times 1000}$$

V = poraba raztopine reducenta (ml)

E = ekvivalent za mangan

N = normaliteta reducenta

Z = zatehta (grami)

Tabela 2

V	A	B	C	D	E
Varilna žica (bazična)	3.17 ± 0.02	3.40 ± 0.04	—	3.24 ± 0.03	3.38 ± 0.02
Varilna žlindra (kisla)	9.32 ± 0.06	9.35 ± 0.06	—	9.50 ± 0.05	9.70 ± 0.05
Varilna obloga (bazična)	2.41 ± 0.03	2.38 ± 0.04	—	2.40 ± 0.03	2.46 ± 0.02
Varilna obloga (kisla)	5.02 ± 0.04	5.13 ± 0.03	—	5.10 ± 0.04	5.14 ± 0.03
Varilni prašek	18.17 ± 0.07	18.60 ± 0.10	18.67 ± 0.08	18.45 ± 0.08	18.70 ± 0.05
Manganova ruda (piroluzit)	51.64 ± 0.14	—	51.30 ± 0.10	51.60 ± 0.09	51.50 ± 0.05
Silikomangan	69.12 ± 0.08	—	67.70 ± 0.12	68.50 ± 0.10	67.90 ± 0.10
Feromangan (normala BAM = 81.40 % Mn)	81.44 ± 0.09	—	81.05 ± 0.08	81.30 ± 0.06	81.30 ± 0.06
Limonit	2.74 ± 0.04	2.80 ± 0.05	—	—	2.72 ± 0.02
Siderit	1.72 ± 0.02	1.78 ± 0.03	—	—	1.72 ± 0.02
Aglomerat	2.08 ± 0.02	2.12 ± 0.04	—	—	2.08 ± 0.02
Plavžna žlindra	3.09 ± 0.02	3.24 ± 0.04	—	—	3.24 ± 0.02

Oznake:

A — volumetrija (Volhard — Wolff)

B — fotometrija (peroksodisulfat)

C — potenciometrija (difosfat)

D — potenciometrija pri konstantnem toku (dikromat)

E — potenciometrija pri konstantnem toku (klorova (VII) kislina)

Analizirani vzorci ne smejo vsebovati kroma in vanadija, ki povzročata višje rezultate. Za vsakih 0,10 % kroma moramo od rezultata za mangan odšteti 0,30 % mangana, za vsakih 0,10 % vanadija pa 0,12 % mangana.

PRIMERJAVA REZULTATOV

Za primerjavo analiznih podatkov po opisani metodi z drugimi rezultati smo analizirali dvanajst različnih vzorcev in to: varilne obloge, varilne žlindre, varilne praške, železove in manganove rude, manganove zlitine, aglomerat in plavžno žlindro.

Istčasno je bil mangan določen v vzorcih volumetrično po Volhard — Wolffu, fotometrično z oksidacijo s peroksodisulfatom, potenciometrično po metodi Karplus — Lingane kot difosfat, potenciometrično pri konstantnem toku z oksidacijo mangana z dikromatom (8) in po opisani metodi z oksidacijo mangana s klorovo (VII) kislino (tabela II).

Rezultati analiz, dobljeni z različnimi metodami se med seboj ujemajo, izjema so le rezultati za silikomangan in kislo varilno žlindro, pri katerih nastopajo razlike verjetno zaradi nehomogenosti vzorcev.

SKLEPI

V članku so kratko opisane metode, ki jih običajno uporabljamo za določevanje mangana: volumetrična metoda (Volhard — Wolff), titrimetrično določevanje (Smith), fotometrija, potenco-

metrija (Karplus — Lingane) in potenciometrija pri konstantnem toku.

Osnova potenciometričnega določanja mangana pri konstantnem toku je oksidacija dvovalentnega v trivalentni mangan z mešanico klorove (VII) in fosforjeve (V) kisline. Mangan se popolnoma oksidira do tretje valence pri vrelišču mešanice obeh kislin. Tako nastali trivalentni mangan reduciramo z železo (II) amonijevim sulfatom, poraba reducenta pa je merilo za vsebnost mangana.

Prednosti metode so, da je direktna, enostavna in hitra, saj analiza dveh vzorcev od zatehte do rezultata traja 30 minut, v eni uri pa lahko analiziramo šest vzorcev različne sestave, če delamo serijsko. Posebna prednost metode je zelo izrazita indikacija oksidoredukcijske reakcije, saj se potencial v ekvivalentni točki spremeni za okrog 500 milivoltov. Določevanje motita krom in vanadij, ne motijo pa silicijev dioksid, železo, titan, molibden ter kloridi, sulfati in fluoridi.

Metoda je posebno uporabna za analizo materialov komplicirane sestave, kot so to varilne žlindre in varilni praški, uporabna pa je tudi za kontrolo metalurških surovin ter medfaznih in končnih izdelkov. Tako kontroliramo surovine in končne proizvode (manganove rude, varilne elektrode, varilne praške), plavžne surovine (železove rude, aglomerat, žlindre) ter surovine jeklarne (feromangan in silikomangan).

Iz primerjave rezultatov analiz mangana (tabela II) vidimo, da je metoda določevanja mangana s potenciometrijo pri konstantnem toku in oksidacijo mangana s klorovo (VII) kislino primernejša od vseh ostalih volumetričnih, fotometričnih in potenciometričnih metod, predvsem zaradi svoje hitrosti, enostavnosti in uporabnosti.

Literatura

1. Spauszus S.: Methoden der Chemischen Stahl und Eisenanalyse VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig 1967
2. Volhard J.: Ann der Chem. u Pharm. 198 (1879), 318
3. Wolff N.: Stahl und Eisen 11 (1891), 377
4. Schneider L.: Z anal. Chem. 32 (1893), 367
5. Scribner W. G.: Analyt. Chem 32, (1960), 970
6. Smith, P. H.: Chem. News, 90 (1904), 237
7. Lingane J. J., Karplus R.: Ind. Chem. Anal. Ed. 18 (1946), 191
8. Analiza mangana v manganovi rudi — postopek tovarne baterij »Zmaj« Ljubljana
9. Melorova J. A.: Moderna anorganska hemija, Naučna knjiga Beograd, 1958
10. Osebnostne informacije mag. dipl. ing. Zemva Peter, »Zmaj« Ljubljana
11. Snell F. D., Hilton C. L.: Encyclopedia of Industrial Chemical Analysis Vol. 3, Interscience Publ, New York 1966 str. 214

ZUSAMMENFASSUNG

Im Artikel sind im kurzen die üblich gebrauchten Methoden für die Bestimmung von Mangan beschrieben: die volumetrische Methode (Volhard-Wolff), titrimetrische Bestimmung (Smith), Photometrie, Potentiometrie (Karplus-Lingane) und Potentiometrie bei konstantem Strom.

Das Wesentliche bei der potentiometrischen Bestimmung von Mangan bei konstantem Strom ist die Oxydation des zweiwertigen Mn in den dreiwertigen Mn in einer Mischung der Perchlor und der Orthophosphorsäure. Mangan oxydiert vollkommen beim Siedepunkt der beiden Säuremischungen bis zu der dritten Valenz. Der so entstandene dreiwertige Mangan wird mit dem Eisen (II) —ammoniumsulfat reduziert. Die verbrauchte Menge dieses Reduzenten ist ein Mass für den Manganengehalt.

Die Bestimmungsmethode ist direkt, einfach und schnell. Die Analyse zweier Proben von der Einwaage bis zu dem Ergebniss dauert 30 Minuten. In einer Stunde können sechs Proben analysiert werden, wenn in der Serie gearbeitet wird. Ein besonderer Vorteil dieser Methode ist ein sehr ausgeprägter Übergang der oxi-redoxi Reaktion.

Das Potential ändert sich im äquivalenten Punkt um rund 500 Millivolt. Die Bestimmung wird von Chrom und Vanadium gestört, SiO₂, Fe, Ti, Mo, Chloride, Sulfate und Fluoride stören nicht.

Diese Methode ist besonders günstig bei der Analyse der kompliziert zusammengesetzten Materialien anwendbar, wie zum Beispiel Schweisschlacken und Schweisspulver, sie kann aber auch bei der Kontrolle der Hüttenrohstoffe der Zwischen- und Endprodukte angewendet werden. So werden bei uns die Rohstoffe und Endprodukte analysiert (Manganerze, Schweisspulver und Schweisselektroden), Hochofenrohstoffe (Eisenerze, Sinter und Schlacken), Stahlwerkstoffe (Fe Mn und Si Mn).

Aus dem Vergleich der Ergebnisse verschiedener Manganbestimmungsverfahren (Tabelle II) ist zu entnehmen, dass die Methode der potentiometrischen Bestimmung von Mn beim konstanten Strom und der Oxydation von Mn mit der Perchlorsäure im Vergleich zu anderen volumetrischen, photometrischen und potentiometrischen Methoden vor allem schneller, einfacher und sicherer ist.

SUMMARY

The methods usually applied in determining manganese are described in the paper. They are: volumetric method (Volhard-Wolff), titrimetric determination (Smith), photometry, potentiometry (Karplus-Lingane), and potentiometry at the constant current.

Basis of potentiometric determination of manganese at constant current is oxidation of manganous into manganic ion by mixture of perchloric and ortho-phosphoric acid. Manganese is completely oxidized at the boiling point of the mixture of both acids. So formed manganic ion is reduced by ferrous ammonium sulfate. Consumption of reducing agent is proportional to the manganese content.

The advantage of this method is that it is direct, simple and fast, as two samples can be analyzed in half an hour (weighing included), and six samples with various compositions in one hour if working in series. Especial advantage of the method is very pronounced indication of oxidation — reduction reaction as potential in the

equivalent point changes for about 500 millivolts. Determination is disturbed by chromium and vanadium while silica, iron, titanium, molybdenum, chlorides, sulfates, and fluorides do not disturb.

The method is especially usable for materials with complicated compositions as welding mantles, welding slags and welding powders. It is applicable also in control of metallurgical raw materials, and intermediate and final products. So controlled are raw materials and final products (manganese ores, welding electrodes, welding powders), raw materials for blast furnace (iron ores, sinter, slags), and raw materials for the steel work (ferromanganese, silicomanganese).

Comparing the results of analysis of manganese (Table II) shows that potentiometric determination at constant current combined with oxidation of manganese by perchloric acid is more suitable than other volumetric, photometric and potentiometric methods mainly due to its fastness, simplicity, and applicability.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Дано короткое описание методов определения т. е. волюмометрическое по Volhard-Wolff-у, титриметрическое определение по Smith-у, фотометрическое, потенциометрическое по Karplus-Lingane и потенциометрическое при постоянном эл. токе. Принцип потенциометрического определения Mn при постоянном эл. токе (Potentiometric Titration at constant Current) состоит в окислении двух валентного Mn в трехвалентный Mn в растворе смеси хлорноватой

кислоты (VII) и орто-фосфорной кислоты (V). При точки кипения смеси этих кислот, Mn полностью окисляется до 3-ей валентности. Этот тривалентный Mn восстанавливаем с соединением железо-сернистый аммоний.

Преимущество метода в быстроте определения. Результат анализа двух различных образцов от взвешивания можно получить через 30 минут, а в одном часу в случае серийного определения можно

закончить 6 различных образцов, различного химического состава. Преимущество метода также в выразительности индикации окислительно-восстановительной реакции, т. к. потенциал в эквивалентной точке изменяется прибл. за 500 мВ (mV). Определению не мешают Cr и V но не мешают SiO_2 , Fe, Ti Mo а также хлориды, сульфаты и вториды.

Метод особенно применим для анализа материалов сложного состава, напр. сварочной кладки, сварочной шлак и сварочные порошки. Применим также для проверки состава т. е. качества металлур-

гического сырья, промежуточных продуктов и конечных изделий. Этим способом проверяем качество следующих материалов: марганцевая руда, сварочные электроды, сварочные порошжелезная руда, агломерат, шлак а также сплавы Fe-Mn и Si-Mn.

При сравнении результатов анализа Mn (рис II) можно уверится, что метод определения Mn при помощи потенциометрии при постоянным ел. токе и окисление Mn в хлорноватой кислоте (VII) самый подходящий метод в сравнении с остальными способами выше упомянутыми.