ČESKOSLOVENSKÁ SOCIALISTICKÁ REPUBLIKA

ÚŘAD PRO VYNÁLEZY A OBJEVY

POPIS OBJEVU K DIPLOMU ČÍS. 3

Přihlášeno 06 12 57 (PO 34-57)

Zveřejněno 28 02 58 (Hutnické listy, 1958, roč. 2, č. 15 : 193 až 198)

Uděleno 01 02 63

Vydáno 15 10 78

MDT 66.087

Autor objevu: Dr. JAN KALOČ, CSc., PRAHA

Název objevu: **Vliv berylia a germania na elektrolytické vylučování manganu**

Předmět objevu: Znemožnění elektrolytického vylučování manganu pro přítomnost i stopového množství berylia v elektrolytu vytvářením kovové sloučeniny nebo slitiny s nižším vylučovacím potenciálem, než má mangan.

Je známo, že při elektrolytickém vylučování manganu z vodného roztoku na tuhou katodu dochází někdy k černání vyloučeného povlaku. Tato závada je působena přítomností malého množství těžkých kovů, jako je např. měď, nikl, kobalt, molybden a podobně. K odstranění vlivu těchto nečistot jsou vypracovány metody, které tyto přimíseniny buď úplně odstraní, nebo sníží jejich obsah v elektrolytu na takovou míru, že neprojevují svůj nepříznivý účinek. Po těchto známých a používaných způsobech čištění probíhá elektrolysa manganu spolehlivě a vylučuje se světlý kovový mangan.

Při poloprovozním zpracování jednoho druhu chudé domácí manganové rudy objevilo se černání vylučovaných povlaků v takové míře, že zcela zamezilo zpracovávání této rudy. Obvyklé způsoby čištění výluhu neměly účinek. Také charakter černání a jeho průběh byl odlišný od černání, ke kterému dochází za přítomnosti těžkých kovů. V tomto případě dochází obvykle zprvu k vyloučení světlého manganu a teprve po určité době v důsledku tvorby místních článků dochází ke zpětnému rozpouštění vyloučeného manganu a černání povlaku, kdežto v novém případě se vylučoval černý povlak ihned po celé ploše katody za současného velkého vývoje vodíku a rychlého vzestupu pH. Povlak byl dobře rozpustný ve zředěné kyselině sírové.

Spektrální rozbory vadných výluhů, povlaků z nich vyloučených i kalů vznikajících při delším stání ukázaly přítomnost řady prvků, které většinou reagují s dithizonem. Po čištění elektrolytu dithizonem byla v extraktu zjištěna přítomnost hořčíku, vápníku, hliníku, stříbra, mědi, olova, sodíku, zinku, železa, cínu a titanu. Tímto způsobem čištěný výluh v některých případech sice dával při elektrolyse příznivější výsledky, ale ne zcela jednoznačné. Ani experimentální ověřování vlivu nalezených nečistot nevedlo k cíli. V řadě případů bylo sice vyvoláno černání vylučovaného povlaku, ovšem jeho charakter i množství přidávaných nečistot neodpovídalo černání, které vznikalo při elektrolyse přirozených výluhů. Tak bylo např. černání vyvoláno přídavkem germania nebo thalia a mědi. Na druhé straně bylo však zjištěno, že např. zinek omezuje nepříznivý vliv mědi v elektrolytu a působí zlepšení ve vylučování.

Během provádění zkoušek byly získány určité zkušenosti a poznatky, že např. z roztoků, které stály dlouhou dobu nebo byly více alkalisovány, se vylučují lepší povlaky. Tak bylo též zjištěno, že přebytkem čpavku lze výluh spolehlivě vyčistit. Úvahou, které

prvky lze tímto způsobem z roztoku odstranit, se dospělo k možnosti, že je přítomno i berylium. Experimentálně se pak zjistilo, že v synthetických elektrolytech, kam bylo berylium v malém množství přidáno, je průběh tvorby černých povlaků i jejich vlastnosti naprosto shodný s povlaky vyloučenými z přirozených výluhů.

Spektrálně pak bylo berylium určeno v povlacích ze syntetického i přirozeného elektrolytu i ve sraženině po čištění čpavkem.

Kvantitativní chemickou analysou bylo ve vodném výluhu zjištěno berylium v množství 1,32 mg/l. To odpovídá výsledkům zkoušek s přídavkem berylia do synthetických roztoků, kde bylo zjištěno, že škodlivý obsah Be se pohybuje cca od 1 mg/l, podle obsahu ostatních nečistot.

Další důkaz přítomnosti a vlivu berylia byl proveden rentgenografickým rozborem. Srovnáním povlaků čistého manganu, černých povlaků z výluhu rudy, povlaků ze synthetického roztoku s přídavkem berylia a povlaku z výluhu čištěného čpavkem bylo zjištěno, že za přítomnosti určitého množství berylia se struktura α-Mn s 58 atomy v jedné základní buňce mění ve strukturu β-Mn s 20 atomy. Současně byla v tmavých povlacích zjištěna přítomnost berylia ve formě BeO i Be.

Vliv berylia i způsob jeho odstraňování byl pak ještě experimentálně prokázán prováděním dlouhodobých elektrolys, při nichž z původně vadného výluhu, který nebylo lze elektrolysovat, se vylučoval světlý kovový mangan.

Zvláštní význam objevu o vlivu berylia na elektrolytické vylučování manganu, který dosud nebyl znám, je okolnost, že se jedná o elektronegativnější kov, než je mangan. Podle průběhu elektrolysy a podle rentgenografického rozboru lze usuzovat na to, že berylium se vylučuje s manganem ve formě kovové sloučeniny nebo slitiny, která má nižší vylučovací potenciál. Protože se vylučuje v práškovité formě, dochází ke snížení přepětí vodíku, který se pak převážně vylučuje místo kovového manganu. Toto snížení přepětí vodíku může být rovněž vyvoláno povahou vyloučené sloučeniny, resp. slitiny.

Praktický význam tohoto objevu spočívá v tom, že byla zjištěna a odstraněna příčina, která znemožnila pokračovat v poloprovozním zpracování chudé domácí manganové rudy na elektrolytický mangan. Tím je umožněno pro výrobu elektrolytického manganu použít i této domácí rudy, která je k disposici ve velikém množství.

Severografia, n. p., provozovna 32, M 15