

## Ozonace thiokyanatanů a kyanidů (I)

Z. VALTR

*Katedra anorganické chemie Slovenskej vysokej školy technickej, Bratislava*

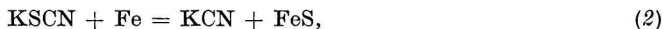
Práce navazuje na sérii sdělení [1—5], obsahujících výsledky našich výzkumů o účinku ozonu na některé anorganické soustavy, jež byly zkoumány v rámci výzkumné problematiky vylučování jodu z československých surovin. V některých našich materiálech je jod provázen kyanidy, thiokyanatany a některými komplexními kyanidy těžkých kovů. Při vylučování jodu musel by být tento nevíтанý komplex sloučenin předem odstraněn nebo rozrušen.

Jako agens, vhodné jak k vylučování jodu, tak i rozkládající doprovodné složky, zvolili jsme po předběžných zkouškách ozon, který se pro své četné přednosti (viz např. [6—13]) začíná používat i provozně ve stále větším měřítku. Ozon oxyduje kyanidy, případně je převádí v látky dále nerušící a také fyziologicky již neškodné (řeší se tak i problém odpadů, resp. znečištění odpadních vod). Ozonační zařízení námi vyvinuté a dále používané (princip Siemensova ozonátoru) i jeho parametry a výkon jsme popsali v [2—5].

Cílem série pokusů, provedených pracovníky Katedry anorganické chemie SVŠT (Z. Valtr, T. Šramko, C. Gašparín, J. Kohout), jež jsou podkladem této práce, bylo zjistit, zda ozon rozkládá účinně také thiokyanatany (rhodanidy). Thiokyanatany se hladce rozkládají (např. [14]) oxydačními činidly (např. kyselinou dusičnou) v silně kyselém prostředí, při čemž se síra thiokyanatanové skupiny zoxyduje na kyselinu sírovou a uvolní se kyanovodík podle rovnice

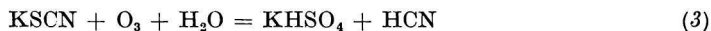


Síru lze odštěpit (za vyšší teploty a nepřístupu vzduchu) také tavením tuhých thiokyanatanů alkalických s práškovým železem podle rovnice

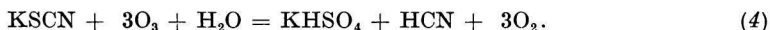


nebo působením vodíku, kdy vzniká sirovodík a alkalický kyanid [14].

Obdobný průběh předpokládáme pro účinek ozonu, který (podle stupně využití, 3/3 až 1/3 kyslíku z molekuly ozonu) lze vystihnout rovnicemi:



až



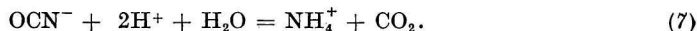
Dalším úkolem bylo zjistit, jakou poměrnou rychlostí probíhá oxydace v první fázi, tj. reakce



ve srovnání s fází následující (rozkladem kyanidů, námi již vyšetřených v dřívějších výzkumech), kdy probíhají postupně, resp. vedle sebe reakce



příp.



### Experimentální část

#### *Modelové roztoky, ozonační zařízení a ozonace*

Byl zkoumán účinek ozonu na modelové roztoky KSCN (případně KSCN + K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) v koncentračním rozsahu, odpovídajícím poměrům ve výlužích uvažované suroviny (vysokopecní prach). Vysokopecní prach obsahuje (podle [15]) 0,1—0,4 % KSCN, 0,5—46,0 % K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 0,01—4,1 % KCN i jiné složky. Při konvenčním způsobu přípravy výluhů z 1 dílu suroviny + 3 dílů vody obsahují výluhy CN<sup>-</sup> : SCN<sup>-</sup> v poměru přibližně 5 : 1 (podle váhy). V této referované části pokusů bylo pracováno s čistými systémy (vodný roztok KSCN).

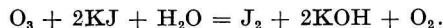
Laboratorní ozonační zařízení [2, 3] bylo sestaveno ze skleněné ozonační trubice, z generátoru vysokého napětí IG-2 (ca 10—12 kV) a pomocných částí; ozonován suchý vzduch při teplotě ca 20 °C. Vzduch byl předem čištěn a vysoušen konc. kyselinou sírovou, tuhým hydroxydem draselným a vatovými filtry. Průtok vzduchu byl stabilizován manostatem a systémem škrticích kapilár (pro odstranění tlakových rázů kompresoru) a měřen rotametrem. Jako spoje pro celé skleněné zařízení použili jsme trubice z měkkého PVC-materiálu, který se znamenitě osvědčil a nebyl rozrušen ani po několikaměsíčním provozu ozonačního zařízení.

Ozonace vzorků v jednotlivých pokusech byla prováděna při stálém průtoku 50 l/hod. ve skleněné zábrusové reakční nádobce objemu ca 300 ml po dobu 5 až 70 minut; ozon byl přiváděn ke dnu skleněnou fritou o střední disperzité otvorů. Protože při rozkladu SCN<sup>-</sup> část vznikajícího HCN může být odnášena proudem vzduchu, byla zařazena za prvou další nádobka s roztokem hydroxydu sodného pro absorpci kyanovodíku, ve které byl obsah CN<sup>-</sup> taktéž stanoven a výsledky použity jako korekce při výpočtu bilance reakcí.

#### *Stanovení jednotlivých složek reakční soustavy*

K analytickému stanovení složek výchozích systémů i produktů ozonace byly používány tyto hlavní postupy:

1. Ozon byl zjišťován paralelními zkouškami z množství jodu, který se vyloučil z neutrálního roztoku jodidu draselného za tutéž dobu při stejných podmínkách práce, a to podle rovnice



Uvolněný jod byl titrován 0,05 N-Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> na škrob, při čemž 1 ml 0,05 N roztoku odpovídá 6,346 mg J, resp. 1,200 mg ozonu.

2. *Thiokyanatany* byly stanoveny potenciometrickou titrací 0,05 N-AgNO<sub>3</sub> (nebo až 0,005 N), při čemž 1 ml roztoku odpovídá 9,720 mg KSCN; po ozonaci byly vypočítávány zoxydované ionty SCN<sup>-</sup> z množství vytvořených iontů SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> nebo CN<sup>-</sup>.

3. *Kyanidy* byly určovány vizuální titrací 0,05 N-AgNO<sub>3</sub> za přítomnosti argentonu (*p*-dimethylaminobenzylidenrhodaninu) jako indikátoru podle [16]; pro kontrolní stanovení bylo užito potenciometrické titrace.

Při vizuální titraci za přítomnosti argentonu (přidává se jako 0,02 % acetonový roztok) indikuje dosaženou ekvivalenci zřetelná změna barvy ze světle žluté do růžové v okamžiku prvního nadbytku dusičnanu stříbrného. Tuto metodu jsme vybrali z několika použitelných postupů po vlastním důkladném přezkoušení a upravení, neboť se ukázala jako velmi rychlá a citlivá. Dovoluje stanovit i malá množství kyanidů (setiny mg) ve zředěných roztocích, dává výbornou reprodukovatelnost a správné výsledky daleko rychleji než např. potenciometrie. Proti původní metodě Liebigově—Denigèsově použitý indikátor velmi zvyšuje přesnost stanovení. Postup byl autory vypracován původně jen pro stanovení alkalickeých kyanidů za nepřítomnosti těžkých kovů, které vesměs dávají s argentonem červené až temné kovové komplexy, rušící přesné postřehnutí konce titrace. Zjistili jsme však řadou analytických pokusů, že metody lze použít daleko šíře, za určitých podmínek i k přesnému stanovení kyanidů v přítomnosti řady těžkých kovů (známeli ovšem jejich koncentraci v roztoku). Titrační nálezy lze pak opravit podle předem určené experimentální korekce, což bylo důležité pro naše pozdější pokusy s ozonací kyanidových systémů za přítomnosti katalyzátorů (solí těžkých kovů). Velikost korekce pro řadu prvků udáváme v jiné práci [17, 18].

4. *Síraný*, které vznikají oxidací thiokyanatanů, byly stanoveny vážkově jako síran barnatý.

Stanovení *kyanatanů*, které (prováděno v dalších pokusech) dělo se převedením v amonnou sůl hydrolyzou v kyselém prostředí. Obsah amoniaku stanovujeme kolorimetricky po reakci s Nesslerovým činidlem měřením extinkce na fotokolorimetru FEK-4. Optimální koncentrace pro měřený podíl činí ca 0,05 mg N/100 ml při použití modrého filtru a kvety o šířce 20 mm.

Tabulka 1

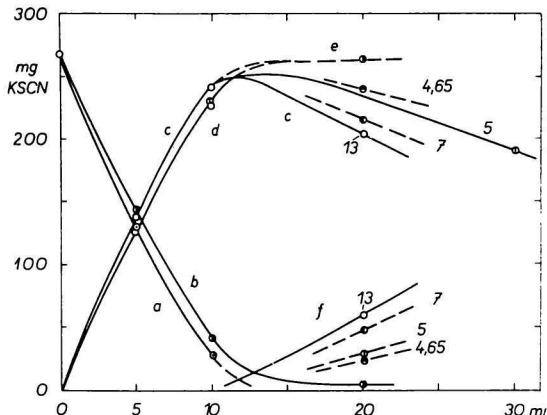
Analýza složek soustavy KSCN po ozonaci

Čís. vzorku	Doba ozo- nace min.	pH		Ozonací rozloženo KSCN		Rozkladem KSCN ozonací vzniklo CN <sup>-</sup>			
		vý- chozí	po ozo- naci	(podle stanovení SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> jako BaSO <sub>4</sub> )		nalezeno		celkem mg	%
				mg	%	v reakční nádobce mg	v před- lože mg		
1	5	10	3	124,5	46,6	133,5	3,97	137,47	51,4
2	10	10	2,5	226,0	84,6	220,65	19,6	240,25	89,8
3	20	10	2,5	263,0	98,5	163,85	39,4	203,25	76,0
4	10	5	—	—	—	196,8	32,8	229,6	85,8
5	30	5	—	—	—	122,6	68,8	191,4	71,5
6	70	5	—	—	—	48,9	48,7	97,6	26,1
7	20	13	—	(269,5)	(102)	202,5	0,75	203,25	76,0
8	20	7	—	—	—	174,25	41,0	215,25	80,5
9	20	4,65	—	—	—	195,5	43,5	239,0	89,3

### Ozonace roztoků thiokyanatanu draselného

Série alikvotních podílů vodného roztoku thiokyanatanu draselného obsahu 267,5 mg KSCN ve 180 ml (koncentrace 1,486 g/l, 0,0153 M-KSCN) byla upravena na výchozí hodnotu  $\text{pH} \approx 10$  (resp. jinou) a ozonována standardním způsobem po dobu přesně měřenou (5–70 minut). Výsledky analýzy složek soustavy po ozonování jsou sestaveny v tab. 1 (všechny složky přepočteny na thiokyanatan draselný).

Změny koncentrace v závislosti na čase graficky znázorňuje obr. 1. Při ozonování zaváděno do roztoku množství ca 28 mg  $\text{O}_3/\text{min.}$ , tj. 0,035 molů/hod.



Obr. 1. Rozklad thiokyanatanu draselného ozonem v závislosti na čase.

Na ose úseček: doba ozonace v min. ( $\times 28 =$  zavedený ozon v mg).

Na ose pořadnic: množství KSCN v mg.

Křivka a: množství KSCN podle stanovení  $\text{SO}_4^{2-}$ ; křivka b: množství KSCN podle stanovení  $\text{CN}^-$ ; křivka c: obsah  $\text{CN}^-$  přímo stanovený (vše přepočteno na KSCN); křivka d: obsah  $\text{CN}^-$  podle stanovení  $\text{SO}_4^{2-}$ ; křivka e: teoretický obsah vytvořených  $\text{CN}^-$ ; křivka f: množství  $\text{CN}^-$  zoxydovaných ozonací.

U vzorků čís. 1, 2, 3 vidíme, že obsah kyanidů, nalezený přímou titrací po rozkladu KSCN, je soustavně vyšší, než odpovídá množství  $\text{SO}_4^{2-}$ . To nasvědčuje pravděpodobně buď neúplnému převedení odštěpené síry až na  $\text{SO}_4^{2-}$  (tj. část síry přechází na nižší oxidační stupeň, než odpovídá  $\text{S}^0 \rightarrow \text{S}^{6+} + 6\text{e}$ ), nebo je vázána v jiné podobě než  $\text{SO}_4^{2-}$ . Množství  $\text{CN}^-$ , odpovídající rozloženému  $\text{SCN}^-$ , je tedy o něco vyšší než ekvivalentní nalezené  $\text{SO}_4^{2-}$ ; z diskuse možné analytické nepřesnosti při stanovení síranů nebo znečištění výchozího roztoku KSCN ionty  $\text{CN}^-$  je zřejmé, že pro bilanci ozonace thiokyanatanů (výpočet využití ozonového kyslíku a účinnosti ozonace) je spolehlivější vycházet z nálezů pro kyanidy.

### Diskuse

Pokles koncentrací ukazuje, že ozon rozkládá relativně rychle ionty thiokyanatanové (obr. 1, křivky a, b), při čemž odštěpená síra je převáděna v síranové ionty a v roztoku vzrůstá odpovídající koncentrace kyanidů. Obsah kyanidů, který v první časové fázi ozonace (asi do 10 minut) rovnoměrně roste, počíná v druhé fázi, kdy se začínají oxydovat vytvářené kyanidy, zvolna klesat (obr. 1, křivky c, d). V soulase s tím klesá také efekt (účinnost) ozonace u vzorků, které byly ozonovány dobu delší, než odpovídá prakticky úplnému rozkladu thiokyanatanů na kyanidy.

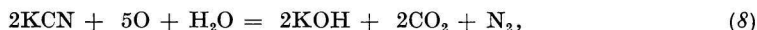
Kdyby nedocházelo k II. fázi (podle rovnic 6, 7), odpovídal by průběh koncentrací tvořících se kyanidů zcela teoretickému průběhu křivky *e*, jež má reciprokový průběh proti křivce koncentrací  $\text{SCN}^-$  (křivka *b*). Skutečný průběh, zjištěný analýzou vzorků, je určen rozdílem teoretických hodnot vytvořených  $\text{CN}^-$  a podílu ozonem zoxydovaného, kterému odpovídá křivka *f* (obr. 1).

Ozonace po dobu asi 11 až 12 minut vede prakticky k úplné destrukci  $\text{SCN}^-$  na  $\text{CN}^-$  (dosahuje se maximum obsahu  $\text{CN}^-$ ); navazující oxydace  $\text{CN}^-$  na  $\text{OCN}^-$  pokračuje pomaleji, což dokazuje rozdílný charakter obou fází ozonace. Z různé strmosti obou křivek i z výpočtů vidíme, že poměrná reakční rychlost obou reakcí je značně rozdílná, a to procesu v druhé fázi značně nižší. Průběh oxydace kyanidů zde zjištěný je v soulase s našimi dřívějšími měřeními na roztocích samotných kyanidů [2—4]. Ozonace dalších vzorků č. 4—9 byla provedena jednak jako ověření průběhu prodloužené ozonace (fáze, kde se oxydují prakticky jediné kyanidy vzniklé rozkladem  $\text{SCN}^-$  podstatně prodloužena u č. 6), jednak pro zjištění vlivu pH na průběh destrukce  $\text{SCN}^-$  ozonem.

Výsledky ukazují, že v první fázi se vliv pH patrně neprojevil. Při oxydaci  $\text{CN}^-$  nastal pokles reakční rychlosti u vzorků kyselých; mezi údajem pro pH ca 10 a 13 není již praktický rozdíl.

Účinek ozonu na kyanidy, ač se jedná o dávno známou reakci, není dosud zcela objasněn. Prvá zpráva o oxydaci kyanidů na kyanatany je více než 100 let stará [19]. Praktický význam této reakce se však projevil teprve v třicátých letech tohoto století, kdy bylo technicky využito vlastností ozonu jako silného oxydovadla. Ozonaci kyanidů studovali v té době např. F. Neuwirth [20], později R. G. Tyler [8], C. A. Walker a W. Zabban [21], S. Niegowski [6] a j. V novější době studovali účinek ozonu na kyanidy R. P. Selma [22] a K. K. Khandelwal, A. J. Barduhn a C. S. Grove [23]. Obsáhlý přehled o pracích, jednajících o rozkladu kyanidů, včetně použití ozonu, podávají D. G. Foulke a R. F. Ledford [24] a B. Dodge a D. Cams [25].

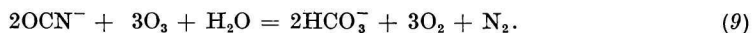
Podle R. P. Selma [22] děje se oxydace kyanidů ve dvou stupních, nejprve na kyanatany podle rovnice (6) a poté dál buď oxydaci až na dusík a kysličník uhličitý, nebo hydrolyzou na amoniak a kysličník uhličitý. Ozon oxyduje tedy jedovaté kyanidy na dva neškodné plyny podle rovnice



při čemž v odpadních zbytcích procesů nejsou žádné škodlivé složky (případně zbylé kyanatany jsou asi stokrát méně toxické než kyanidy).

Vůči ozonu jsou kyanatany značně stálejší než kyanidy; R. G. Tyler [8]

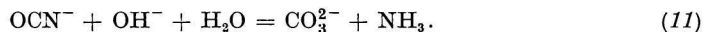
a jiní (např. podle [24]) usuzují, že oxydace kyanatanů se děje podle rovnice



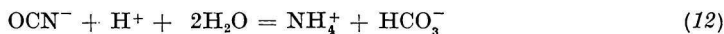
Kyanatany hydrolyzují (podle rovnice 7) na uhličitán amonný (např. [26, 27]), nebo se přeměňují na močovinu [26, 28, 29] podle rovnice



I. M. Kolthoff a V Stenger [30] považují silně alkalickou hydrolyzu kyanatanů za vhodnou pro jejich stanovení podle reakce



Při našich stanoveních kyanatanů se přidržujeme standardního postupu, hydrolyzy v kyselém prostředí ([31, 27]), jejíž kinetiku studoval A. R. Amell [26] a uvádí pro průběh reakci



K. K. Khandelwal a spolupracovníci [23] studovali kinetiku ozonace kyanidů a zjistili jen slabý růst s teplotou (teplotní koeficient konstanty reakční rychlosti mezi 13—30 °C je malý). Mechanismus destrukce kyanatanů není dosud zcela jasný, přestože uváděné reakce mají značnou pravděpodobnost průběhu, který zřejmě závisí od podmínek práce i prostředí. Podobně pro rozklad kyanoželeznatanů a kyanoželezitanů není dosud souhlasných názorů. Podle C. A. Walkera a W. Zabbana [21] se tyto sloučeniny ozonem nerozkládají, R. P. Selm [22] však uvádí, že ozon oxyduje kyanoželezitaný nejprve na kyanoželezitaný a i ty pak dál (neúplně) až na sůl hydroxydu železitého.

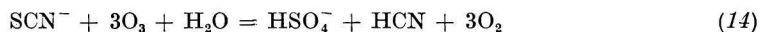
Našimi pokusy o sledování vztahů mezi pH a dosaženou oxydací samotných kyanidů jsme zjistili [2], že rychlost oxydace s klesajícím pH v určitém intervalu roste. Nejúčinnější oxydace byla nacházena v oblasti pH nepříliš vzdálené od neutrality. Při silně alkalických i silněji kyselých systémech se účinnost ozonu zase zmenšovala. To lze vyložit skutečností, že v silně alkalických prostředích dochází k rychlejšímu rozkladu samotného ozonu, který je katalyzován ionty hydroxydovými (např. [5, 32—35]), v silněji kyselých roztocích — kde je ozon stabilizován — se s postupující oxydací tvoří z kyanidů kyselina kyanatá. Ta jako silnější kyselina vytěsňuje z kyanidových roztoků volný kyanovodík, který je odnášen proháněným vzduchem (je nosným médiem ozonu) nezoxydován z reakčního prostředí. To je v souhlase i s údaji N. S. Chamberlina a H. B. Snydera [36], kteří udávají, že s klesajícím pH se zmenšuje množství volných kyanidových iontů. Některé reakce ozonu jsou tak rychlé, že je lze uskutečnit účinně bez patrného rozkladu ozonu i v silně alkalických prostředích; u takových reakcí závislost na pH je nepatrná.

Ozonací dochází u některých systémů ke značnému posunu reakce (nejde-li o soustavu regulovanou); např. u jodidů probíhá reakce



při níž dochází k růstu koncentrace  $\text{OH}^-$ , tedy k růstu hodnot pH. U kyanidů samotných změna pH účinkem ozonu není velká, neboť hluboce hydrolyzované, silně alkalicky reagující kyanidy přecházejí ve slaběji alkalicky reagující kyanatany (soli silnější kyseliny kyanaté), resp. další oxydaci na slabě alkalicky reagující hydrouhličitan. V jiných případech, např. při ozonaci samotných thiokyanatanů se tvoří oxydaci odštěpené síry v první fázi kyselina sírová, která systém silně okysluje (u vzorků č. 1—3, kde pH z původních ca 10 kleslo až na 3, resp. 2,5!). Jsou tedy výsledky vlivu ozonu na pH systémů více látek často protichůdného rázu a částečně se ruší.

Při ozonaci samotných neregulovaných roztoků thiokyanatanů (pokusy č. 1—6) jsme našli případ opačného průběhu závislosti oxydace na pH než u kyanidů, tj. s poklesem pH celkový výsledek oxydace se snižoval. Vysvětlujeme to tím, že dílčí reakce oxydace thiokyanatanů



probíhá rychleji v alkalickém prostředí, a protože je po větší část doby ozonace hlavní reakcí, způsobuje pozorovaný obrácený vliv pH. Potvrzují to i výsledky pro regulované roztoky (č. 7:  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , č. 8:  $\text{KH}_2\text{PO}_4 + \text{Na}_2\text{HPO}_4$ , č. 9:  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ), kde také při nižších hodnotách pH nalézáme vesměs menší účinek ozonu.

Protichůdné účinky ozonace na hodnotu pH roztoků jeví se však výhodné pro aplikaci výsledků na konkrétní případ jedné z našich surovin, na vysokopepní prach (o jiných československých surovinách viz i [2, 5, 37]). Výluhy z ní připravené obsahují alkalické uhličitany, jodidy, kyanidy i thiokyanatany; v takovém systému by docházelo ozonací k většímu poklesu pH oxydaci thiokyanatanové síry (tvorba  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), částečně i oxydaci  $\text{CN}^-$  na  $\text{OCN}^-$  (tvorba  $\text{KHCO}_3$ ), ale i k růstu pH při oxydaci jodidů (na J); oxydaci kyanidů i v alkalickém prostředí lze podle našich dřívějších zjištění ještě značně urychlit právě v tomto prostředí účinnými katalyzátory, jako např. měď.

#### *Výpočet účinnosti oxydace a využití kyslíku ozonu*

Označení „účinnost oxydace“ a „využití ozonového kyslíku“ zavedli jsme již při posuzování průběhu ozonace kyanidů [4]. Pro reakci



je spotřeba 1 mol  $\text{O}_3$  na 1 mol  $\text{KSCN}$  ( $\text{SCN}^-$ ); tomu odpovídá váhový poměr  $\text{KSCN} : \text{O}_3 = 2,024$ . Účinností oxydace je vyjádřen podíl úbytku thiokyanatanu draselného a zave-

Tabulka 2  
Využití kyslíku při ozonaci

Čís. vzorku	Rozloženo mg KSCN (podle vzniklého KCN)	Nalezeno mg KCN po ozonaci	Rozloženo mg KCN ozonaci	Účinnost oxydace		Využití kyslíku v %	Ozonaci rozloženo milimolů			Využití kyslíku v % (počítáno pro obě reakce)	Ozonu vzato mg/milimoly
				(počítáno pro samotný rozklad KSCN na KCN)	(počítáno pro celkem (KSCN + $\frac{1}{3}$ KCN)		KSCN	KCN	KSCN + $\frac{1}{3}$ KCN		
1	137,5	—	7,8*	0,982	48,51	1,415	0,1198	1,455	49,80	140/2,92	
2	240,25	—	27,3*	0,858	42,35	2,473	0,419	2,613	44,80	280/5,83	
3	263,0	203,3	59,7	0,4695	23,20	2,706	0,916	3,011	25,8	560/11,66	
4	229,6	—	24,8*	0,820	40,5	2,361	0,381	2,488	42,65	280/5,83	
5	267,5	191,4	76,1	0,3185	15,7	2,752	1,169	3,142	17,96	840/17,50	
6	267,5	97,6	169,9	0,1365	6,74	2,752	2,608	3,621	8,87	1960/40,80	
7	263,0	203,3	59,7	0,4695	23,20	2,706	0,916	3,011	25,8	560/11,66	
8	263,0	215,3	47,7	0,4695	23,20	2,706	0,732	2,950	25,3	560/11,66	
9	263,0	239,0	24,0	0,4695	23,20	2,706	0,358	2,825	24,2	560/11,66	

deného ozonu (oba v mg). Pro podíl 2,024 je využito ozonového kyslíku úplně (k oxydaci se využily všechny 3 atomy kyslíku v molekule ozonu), tedy 100 %. Při účinnosti oxydace 1,3496 je využito 66,6 % (2 atomy), při účinnosti 0,6748 činí jen 33,3 % (1 atom). Účinnost  $\times$  49,40 (což je podíl molekulových vah ozonu a thiokyanatanu draselného, násobený 100) udává využití ozonového kyslíku v procentech. S klesající koncentrací thiokyanatanových iontů v roztoku, tedy i při prodloužení doby ozonace její účinnost i využití kyslíku klesá.

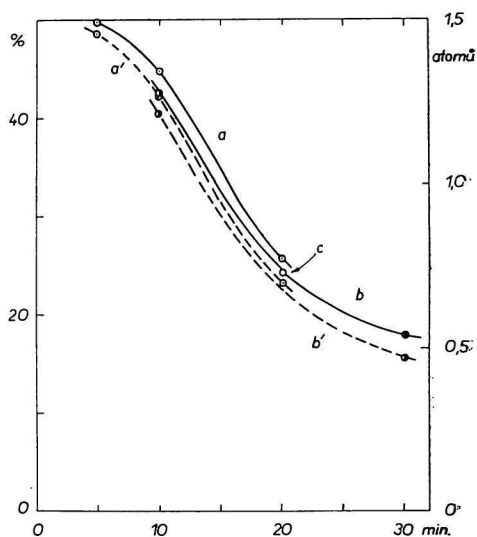
Vypočtená účinnost oxydace i využití kyslíku pro naše systémy jsou udány v tab. 2. Doba ozonace je uvedena již v tab. 1. Naznačený postup výpočtu je vhodný pro jedinou (nebo převládající) reakci nebo fázi reakce. K přesnějšímu vyčíslení celkového využití zavedeného ozonu pro obě fáze, které se překládají a obě reakce probíhají částečně souběžně, je třeba vycházet z určitého zjednodušujícího předpokladu. Je třeba považovat průběh první fáze, tvorby kyanidů rozkladem thiokyanatanů, i oxydaci kyanidů na kyanatany ve druhé fázi za lineárně závislé na zaváděném ozonu (době). Interpolací lze určit podíl kyanidů, který se souběžně s převládající reakcí I. fáze — rozkladem thiokyanatanů na kyanidy — oxydoval až na kyanatan, a to takto: analyticky zjištěný rozdíl mezi ionty  $CN^-$



vzniklými rozkladem  $\text{SCN}^-$  (určeným z váhy síranu barnatého, 263,0 mg) a nalezenými ionty  $\text{CN}^-$  (stanovením po 20 minutách, 203,3 mg) činil pro vzorek č. 3 59,7 mg; toto množství kyanidů se dále zoxidovalo.

Pro vzorek č. 1 a č. 2 lze interpolací  $\left( 59,7 \cdot \frac{137,5}{263} \cdot \frac{1}{4}, \text{ resp. } 59,7 \cdot \frac{240,3}{263} \cdot \frac{1}{2} \right)$  dospět k obdobným hodnotám 7,8 a 27,3 mg, pro vzorek č. 4 24,8 mg (všechny označeny hvězdičkou v tab. 2), které použijeme k dalším výpočtům.

Procentové využití kyslíků ozonu je dáno podílem molů rozloženého thiokyanatanu draselného a zavedeného ozonu. V tomto případě dvou reakcí ozonu ( $\text{KSCN} + \text{O}_3 = \text{KCN} + \text{SO}_3$  a  $3\text{KCN} + \text{O}_3 = 3\text{KOCN}$ ) sumárně hodnocených je třeba dosadit do podílu součet molů obou zoxydovaných látek, a to v poměru, ve kterém se při nich ozonový kyslík spotřebovává (1 mol pro  $\text{KSCN}$  a 1/3 molu pro  $\text{KCN}$ ).



Obr. 2. Využití ozonového kyslíku při oxydaci  $\text{KSCN}$ .

Na ose úseček: doba ozonace v min. Na ose pořadnic: % využití (levá stupnice), počet využitých atomů kyslíku (pravá stupnice).

Křivka a: využití kyslíku pro obě reakce (pokusy 1—3); křivka a': využití kyslíku jen pro 1 reakci ( $\text{KSCN} \rightarrow \text{KCN}$ ); křivka b: využití kyslíku pro obě reakce (pokusy 4—6); křivka b': využití kyslíku jen pro 1 reakci; křivka c: využití kyslíku pro obě reakce (pokusy 7—9).

Grafické znázornění závislosti takto propočteného využití kyslíku v procentech či v počtu atomů na čase a postupu ozonace thiokyanatanu draselného je na obr. 2. Průběh křivky ukazuje, že v první fázi — prakticky asi do ukončení úplného a poměrně rychlého převedení  $\text{SCN}^-$  na  $\text{CN}^-$  — je využití dobré a vesměs vyšší než 33 %; to značí, že na oxydaci se podílí v průměru až 1,5 atomů ze 3 kyslíkových atomů molekuly ozonu.

V druhé fázi, kdy probíhá již pomalejší oxydace samotných kyanidů, klesá rychle využití kyslíku až pod 0,5 atomu kyslíku v molekule ozonu.

## Souhrn

V práci sledovaný časový průběh ozonace roztoků thiokyanatanu draselného ukázal, že tato sloučenina se převádí ozonem na kyanid a síran relativně rychle. V první fázi probíhá rozklad téměř výlučně na kyanid (za odštěpení

síry). Děj je prakticky lineárně úměrný času (zavedenému množství ozonu). Po rozložení thiokyanatanu stává se v druhé fázi hlavní reakcí pomalejší oxydace vytvořených kyanidů na kyanatany. Při nižších hodnotách pH je ve zkoumaném intervalu celkový rozklad thiokyanatanu draselného snižován.

Výpočet účinnosti i využití kyslíku ozonu pro obě souběžné reakce prokázal dobrý celkový efekt ozonace; v první fázi se využilo až 1,5 atomů kyslíku z každé molekuly ozonu. Prodloužením ozonace v důsledku nižší relativní rychlosti druhé reakce  $\text{CN}^- \rightarrow \text{OCN}^-$  pokleslo využití ozonu až na ca 0,5 atomu kyslíku na molekulu ozonu.

### ОЗОНАЦИЯ РОДАНИДОВ И ЦИАНИДОВ (I)

З. Вальтр

Кафедра неорганической химии Словацкого политехнического института,  
Братислава

В работе исследованный ход озонации растворов тиоцианида калия во времени показал, что  $\text{KSCN}$  озоном расщепляется относительно быстро на цианид и сульфат. В первой фазе происходит разложение почти исключительно на цианид (за отщепления серы). Реакция протекает практически прямолинейно со временем (введением количества озона). После разложения тиоцианата становится в другой фазе главной реакцией медленное окисление возникших цианидов на цианаты. При низших значениях  $pH$  в исследованном интервале общее количество разложенного  $\text{KSCN}$  озоном понижается.

Вычисление эффективности и использования кислорода озона для обоих параллельных реакций показывает на хороший общий результат озонации; в первой фазе использовалось даже 1,5 атома кислорода из каждой молекулы озона. Удлинением времени озонации — в результате низшей относительной скорости второй реакции  $\text{CN}^- \rightarrow \text{OCN}^-$  — падает использование кислорода приблизительно до 0,5 атома/молекулу

### OZONISATION DER THIOCYANATEN UND CYANIDEN (I)

Z. Valtr

Lehrstuhl für anorganische Chemie an der Slowakischen Technischen Hochschule,  
Bratislava

Der in der vorliegenden Arbeit verfolgte Zeitverlauf der Ozonisation von Kaliumthiocyanatlösungen zeigte, dass diese Verbindung relativ rasch durch Ozon in Cyanid und Sulfat übergeführt wird. In der ersten Phase verläuft die Zersetzung fast ausschliesslich zum Cyanid (unter Abspaltung von Schwefel). Dieser Vorgang ist praktisch linear proportional zur Zeit (zur eingeführten Ozonmenge). Nach der Zersetzung des Thiocyanats wird in der zweiten Phase die langsame Oxydation der gebildeten Cyanide zu Cyanaten zur Hauptreaktion. Bei niedrigeren pH-Werten wird in dem untersuchten Intervall die Gesamtzerersetzung des Kaliumthiocyanats erniedrigt.

Die Berechnung der Wirksamkeit und der Nutzbarmachung des Sauerstoff des Ozons

für beide gleichlaufende Reaktionen erwies den guten Gesamteffekt der Ozonisation; in der ersten Phase wurden bis 1,5 Atome Sauerstoff aus jedem Ozonmolekül nutzbar gemacht. Durch Verlängerung der Ozonisation — zufolge der niedrigeren relativen Geschwindigkeit der zweiten Reaktion  $\text{CN}^- \rightarrow \text{OCN}^-$  — sank die Ausnutzung des Ozons bis auf ca. 0,5 Atom Sauerstoff auf je ein Molekül Ozon.

## LITERATURA

1. Valtr Z., *Sborník I. vedeckej konferencie Chemickej fakulty Slovenskej vysokej školy technickej* **1956**, 69. Bratislava 1960.
2. Valtr Z., Šramko T., Votava I., Hájek M., nepublikované výsledky.
3. Valtr Z., Šramko T., Votava I., Hájek M., *Sborník II. vedeckej konferencie Chemickej fakulty Slovenskej vysokej školy technickej* **1959**, 29. Bratislava 1960.
4. Valtr Z., Šramko T., Votava I., Hájek M., *Sborník II. vedeckej konferencie Chemickej fakulty Slovenskej vysokej školy technickej* **1959**, 37. Bratislava 1960.
5. Valtr Z., Šramko T., Gašparín C., Kohout J., nepublikované výsledky.
6. Niegowski S., *Ind. Eng. Chem.* **45**, 632 (1953).
7. Murdock H. R., *Ind. Eng. Chem.* **43**, 125A (1951).
8. Tyler R. G., Maske W., Westing M. J., Methews W., *Sewage a. Ind. Wastes* **23**, 1150 (1951).
9. Kroke R., *Vom Wasser* **1953**, 194.
10. Consoer A. W., Nellis J. G., *Eng. News Record* **1941**, 93.
11. Hoffmann E., *Gas u. Wasserfach.* **99**, 418 (1958).
12. Naumann E., *Gas u. Wasserfach.* **93**, 81 (1952).
13. Whitson M., cit. podle E. Naumanna [12].
14. Williams H. E., *Cyanogen Compounds*, 258, 259. E. Arnold, London 1948.
15. Kubík J., Stodola, soukromé sdělení.
16. Ryan J. A., Culshaw G. W., *Analyst* **69**, 370 (1944).
17. Valtr Z., Kohout J., Gašparín C., *Sborník prác Chemickej fakulty Slovenskej vysokej školy technickej* **1**, 17 (1962).
18. Valtr Z., XIX. celostátní chemický sjezd, Brno 1962 (sborník souhrnů, 39).
19. v. Gorup-Besanez, *Ann.* **110**, 86 (1859); **125**, 207 (1863); podle *Chem. Zbl.* **1859**, 577 a **1863**, 473.
20. Neuwirth F., *Berg- u. Hüttenmann Jahrb.* **81**, 126 (1933).
21. Walker C. A., Zabban W., *Plating* **40**, 778 (1953).
22. Selm R. P., *Advances in Chemistry Series*, No. 21, 66. American Chemical Society, Washington D. C. 1959.
23. Khandelwal K. K., Barduhn A. J., Grove C. S., Jr., *Advances in Chemistry Series*, No. 21, 78. American Chemical Society, Washington D. C. 1959.
24. Foulke D. G., Ledford R. F., *Proc. 9th Ind. Waste Conf.*, Purdue University, 1954, 360; podle *Advances in Chemistry Series*, No. 21, 77. American Chemical Society, Washington D. C. 1959.
25. Dodge B., Cams D., *A. E. S. Research Rept.* **14** (1949).
26. Amell A. R., *J. Am. Chem. Soc.* **78**, 6234 (1956).
27. Ohio River Valley Water Sanitation Commission, Cincinnati, Ohio, *Procedures for Analyzing Metal Finishing Wastes* **15 (19)**; podle *Advances in Chemistry Series*, No 21, 77. American Chemical Society, Washington D. C. 1959.
28. Morgulis S., *J. Biol. Chem.* **66**, 353 (1926).

29. Werner A. E., *Chemistry of Urea*. Longmans—Green. London 1923.
30. Kolthoff I. M., Stenger V., *Volumetric Analysis*, Vol. II, 267. Interscience, New York 1947.
31. Friend J. N., *A Textbook of Inorganic Chemistry*, Vol. VII, 281. Griffin et Co., London 1931.
32. Brodie E., *Phil. Trans.* **162**, 435 (1872).
33. Rothmund V., Burgstaller A., *Monatsh. Chem.* **34**, 665 (1913); *Chem. Zbl.* **1913**, I, 2087.
34. Helbig B., *Atti R. Acad.* [5] **11**, II, 311 (1902); podle *Chem. Zbl.* **1903**, I, 311.
35. Toabe H., Bray W. C., *J. Am. Chem. Soc.* **62**, 3357 (1940).
36. Chamberlin N. S., Snyder H. B., Jr., *Proc. 10th Ind. Waste Conf.*, Purdue University, 1955, 360; podle *Advances in Chemistry Series*, No. 21, 77. American Chemical Society, Washington D. C. 1959.
37. Valtr Z., nepublikované výsledky.

Do redakcie došlo 21. 5. 1963

*Adresa autora:*

*Doc. RTDr. inž. Zdeněk Valtr, Katedra anorganické chémie SVŠT, Bratislava, Kollárovo nám. 2.*