

ОРДЕНА ЛЕНИНА ИНСТИТУТ ОБЩЕЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ
ИМ. Н.С. КУРНАКОВА АН СССР

На правах рукописи

Писный Василий Михайлович

ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ В ВОДНЫХ СИСТЕМАХ,
СОДЕРЖАЩИХ МАНГАНАТ, ПЕРМАНГАНАТ, ХРОМАТ И ГИДРООКИСЬ КАЛИЯ,
И УТОЧНЕНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ПРОИЗВОДСТВА
ПЕРМАНГАНАТА КАЛИЯ

Специальность 02.00.01, неорганическая химия

А в т о р е ф е р а т
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва - 1980

Работа выполнена в Ростовском Ордена Трудового Красного
Знамени государственном университете.

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор
Беляев Игнат Някитович

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор
Шевчук Василий Григорьевич ;
кандидат химических наук, старший науч-
ный сотрудник
Добрынина Татьяна Александровна

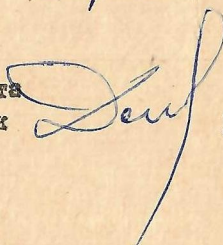
Ведущее предприятие: ордена Ленина, ордена Трудового
Красного Знамени Московский химико-технологический институт
им. Д.И.Менделеева.

Защита состоится "29" мая 1980 г. в "10" часов
на заседании Специализированного совета К 002.37.02 при ордена
Ленина Институте общей и неорганической химии им. Н.С.Курнакова
АН СССР, по адресу: П17071, г.Москва, Ленинский пр., 31.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке института
(П17071, г.Москва, Ленинский пр., 31).

Автореферат разослан "23" апреля 1980 г.

Ученый секретарь Совета
кандидат химических наук


Данилов В.П.

I. ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Знания свойств растворов и закономерностей взаимодействия веществ в многокомпонентных водно-солевых системах представляют большой практический и теоретический интерес, так как используются при разработке химико-технологических процессов получения различных веществ, а также углубляют теорию растворов и гетерогенных равновесий.

Основной технологии получения перманганата калия является гидрохимическая переработка смесей, содержащих гидроокись, манганат, перманганат калия и двуокись марганца в широких интервалах концентраций всех компонентов. Существенным недостатком производства является низкий коэффициент использования основного сырья (так, расход марганцевой руды примерно в 1,5, а гидроокиси калия в 2-3 раза превышает теоретически необходимые количества), что ведет к накоплению отходов, содержащих кислородные соединения марганца и калия и загрязнению окружающей среды. Одной из причин потерь сырья является протекание в технологических смесях побочных химических реакций, таких как диспропорционирование манганат- и восстановление перманганат-ионов, их взаимодействие и других процессов, закономерности протекания которых до настоящего времени не исследованы. Исследование свойств насыщенных растворов, процессов взаимодействия компонентов и фазовых превращений в водных системах, содержащих гидроокись, манганат, перманганат калия и двуокись марганца, позволит провести усовершенствование технологии получения перманганата калия и повысить экономическую эффективность производства этого ценного промышленного продукта.

Цель работы. Постановка целей работы связана с выявлением возможностей совершенствования технологии производства перман-

ганата калия на основании исследования процессов, протекающих в системах, содержащих кислородные соединения марганца и калия. Основные задачи состояли в следующем:

1. Исследовать физико-химические свойства насыщенных растворов, определить концентрационные области существования и составы кристаллизующих фаз в системах, содержащих манганат, перманганат, гидроокись калия и двуокись марганца.

2. Исследовать закономерности взаимодействия компонентов в указанных системах.

3. Применить принципы моделирования систем плавкости к системам растворимости, содержащим манганат калия.

4. Усовершенствовать методы аналитического определения отдельных компонентов в смесях, содержащих манганат, перманганат, хромат и гидроокись калия.

5. Разработать мероприятия по улучшению технико-экономических показателей производства перманганата калия.

Научная новизна работы. Впервые определены физико-химические свойства насыщенных растворов (состав, плотность, вязкость, электропроводность) и концентрационные пределы твердых фаз, кристаллизующихся в системах, содержащих гидроокись, манганат и перманганат калия. Установлено, что характер растворимости соединения $K_3(MnO_4)_2$, образующегося в системе $KOH-K_2MnO_4-KMnO_4-H_2O$, меняется из инконгруэнтного на конгруэнтный и зависит от температуры и концентрации KOH в растворе.

Исследованы закономерности взаимодействия компонентов в системе $KOH-K_2MnO_4-KMnO_4-MnO_2-H_2O$ в интервале концентраций, %^{ж/}: KOH 0-45, K_2MnO_4 0-30, $KMnO_4$ 0-10, MnO_2 0-2. Показана возможность получения K_2MnO_4 из MnO_2

ж/ Здесь и далее проценты массовые.

и $KMnO_4$ в растворах гидроокиси калия.

На примере систем, содержащих манганат и хромат калия, показана возможность применения принципа моделирования систем плазности к системам растворимости и его важность для теории и практики физико-химического анализа.

Синтезированы в чистом виде, проведены термическое и рентгенофазовое исследования и показана кристаллохимическая аналогия соединений перманганата с манганатом - $K_3(MnO_4)_2$ и хроматом калия - $K_3(MnO_4 \cdot CrO_4)$.

Разработаны методы аналитического определения отдельных компонентов в смесях, содержащих гидроокись, манганат, перманганат и хромат калия.

Практическая значимость работы. Исследованы фазовые равновесия и закономерности взаимодействия компонентов в системах, содержащих манганат, перманганат, гидроокись калия и двуокись марганца, что позволило провести совершенствование существующей технологии получения перманганата калия из марганцевых руд. Разработки использованы при подготовке технической документации на реконструкцию действующего производства перманганата калия на Саяском химическом заводе им. 50-летия Советской Украины с увеличением мощности в 2 раза и подготовке исходных данных для проектирования нового мощного производства перманганата калия. Ожидаемый экономический эффект от использования разработок составит 450-600 тыс. руб. в год.

Показана практическая возможность получения манганата калия в жидкой фазе из отходов различных производств, содержащих гидратированные окислы марганца.

Результаты применения принципов моделирования к системам растворимости, содержащим манганат и хромат калия, показали

возможность моделирования систем растворимости и построить полную диаграмму растворимости системы $KOH-K_2MnO_4-KMnO_4-H_2O$. Результаты включены в отчет Научного совета АН СССР об основных научных достижениях в области неорганической химии за 1977 год.

Разработанные методы аналитического определения отдельных компонентов в смесях, содержащих манганат, перманганат и гидроксид калия, внедрены в действующих производствах перманганата калия на Сакском и Руставском химических заводах, а также используются для научных исследований.

Результаты термического и рентгенофазового анализа кислородных соединений марганца, калия и хрома позволили решить ряд вопросов по их структуре и термической устойчивости.

Публикации. Материалы диссертации освещены в восьми статьях и отчете Научного совета АН СССР об основных научных достижениях в области неорганической химии за 1977 год.

Апробация работы. Основные результаты диссертации доложены: на второй конференции молодых ученых-химиков Северного Кавказа, г.Ростов-на-Дону, 1975г.; на научно-технической конференции молодых ученых Южного научного центра АН УССР, г.Одесса, 1978 г.; на Втором Украинском республиканском совещании по физико-химическому анализу, г.Симферополь, 1978 г.; на Первой отраслевой конференции молодых ученых и специалистов объединения Союздобробром, г.Саки, 1979 г.; на Заседании лаборатории химии и технологии природных солей ИОНХ им. Н.С.Курнакова АН СССР, 1979 г.

Объем и структура работы. Диссертация изложена на страницах машинописного текста и состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, выводов и рекомендаций, содержит 36 рисунков, 25 таблиц. Список литературы, включающий 170 наименований; приложение на 10 стр.

2. СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении кратко охарактеризованы области применения, современное состояние производства перманганата калия, обоснована актуальность исследования.

Литературный обзор. На основании анализа литературных данных показано, что выводы разных исследователей, касающиеся отдельных вопросов, по термостабильности и механизму термоллиза кислородных соединений марганца противоречивы. Исследования свойств растворов кислородных соединений марганца касаются лишь разбавленных растворов. Исключение составляют исследования Саккура (1912г.) и Ландсберга (1961 г.) растворимости в системах $KOH-K_2MnO_4-H_2O$ и $KOH-KMnO_4-H_2O$ в ограниченном интервале концентраций KOH . Однако выводы этих авторов весьма противоречивы и требуют их уточнения. Проведен обзор и оценка методов аналитического контроля состава растворов, содержащих гидроокись, манганат и перманганат калия. Рассмотрены физико-химические основы производства перманганата калия. Показано, что одной из причин потерь сырья и побочных продуктов является протекание побочных процессов: диспропорционирование манганат- и восстановление перманганат-ионов, их взаимодействие, кристаллизация и проч. Обоснована необходимость исследования фазовых равновесий в системах, содержащих гидроокись, манганат, перманганат калия и двуокись марганца с целью усовершенствования технологии производства перманганата калия.

Экспериментальная часть включает характеристику применяемых методов исследования, аппаратуры, реактивов, проверку разработанных методов аналитического определения изучаемых компонентов в их смесях. Изложены основные результаты исследований и проведено их обсуждение.

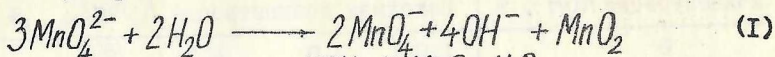
МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве основного метода исследования использовался метод растворимости. Составы растворов и твердых фаз определялись химико-аналитически и методом Схрейнемакера. Плотность растворов измерялась пикнометрически, вязкость - вискозиметром Оствальда, электропроводность - посредством реохордного моста Р-38. Исследование твердых фаз проводилось рентгенофазовым (УРС-50ИМ) и дифференциально-термическим (НТР-62М) методами. При термостатировании проб, в зависимости от условий и состава смесей, применяли фторопластовые, винилпластовые и стеклянные сосуды. Реактивы использовались марок ч.д.а., х.ч., а в необходимых случаях проводилась их дополнительная перекристаллизация. Гидроокись калия реактивных квалификаций перед использованием подвергали очистке от восстановителей, путем обработки ее горячего насыщенного раствора перманганатом калия, с последующим отделением соединений марганца. Манганат получали путем восстановления перманганата в растворах гидроокиси калия. Аналитическое определение содержания компонентов в смесях осуществляли по вновь разработанным или усовершенствованным методам.

СИСТЕМА $KOH-K_2MnO_4-H_2O$

Система исследована методом изотермического насыщения при температурах 25 и 40°C. Определены плотность, вязкость, электропроводность и состав насыщенных растворов. На рис. I приведена изотерма (40°) растворимости системы. Система является простой эвтонической с сильно развитой ветвью кристаллизации манганата калия. Ветвь кристаллизации гидроокиси калия ввиду сильного высаживающего действия гидроокиси на манганат исчезающе мала: содержание K_2MnO_4 в эвтоническом растворе составляет 0,033%, KOH - 58,3%. При концентрации KOH менее 19,5% манганат начи-

нает диспропорционировать по реакции (I) и исследование системы, как тройной, теряет смысл.



Таким образом, система $\text{KOH}-\text{K}_2\text{MnO}_4-\text{H}_2\text{O}$ является равновесной лишь до определенной концентрации KOH .

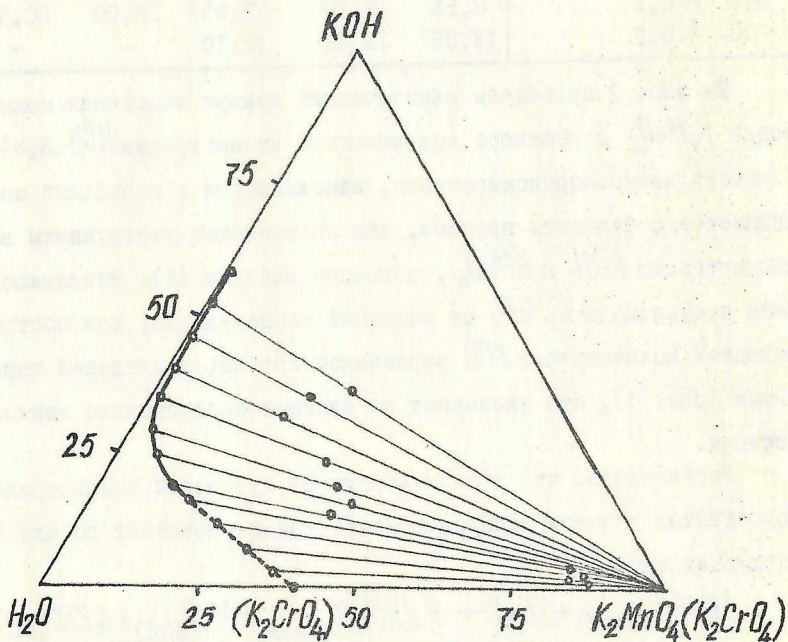


Рис. I. Изотерма (40°C) растворимости системы

$\text{KOH}-\text{K}_2\text{MnO}_4-\text{H}_2\text{O}$ (масс. %).

СИСТЕМА $\text{KOH}-\text{K}_2\text{MnO}_4-\text{KMnO}_4-\text{H}_2\text{O}$

Учитывая нестабильность компонентов системы, первоочередно были исследованы закономерности их взаимодействия в нестабильной области системы.

Закономерности взаимодействия компонентов системы

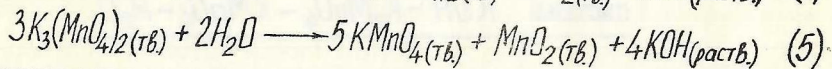
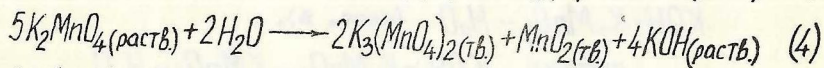
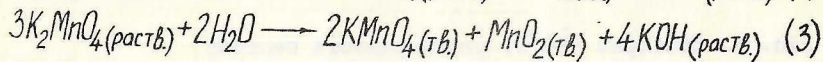
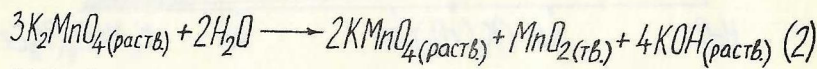
Исследована кинетика диспропорционирования K_2MnO_4 при температуре 40°C без давления над реакционной массой. Исходный

состав исследованных смесей приведен ниже.

Исходная концентрация KOH , %	Исходная концентрация K_2MnO_4 , %				
0	1,0	2,0	4,5	9,5	-
$1,65 \pm 0,05$	2,13	4,88	9,40	13,80	-
$3,4 \pm 0,1$	5,30	9,95	13,80	19,21	-
$4,9 \pm 0,1$	8,55	13,10	17,35	24,00	30,50
$10 \pm 0,2$	13,83	19,32	23,10	-	-

На рис. 2 приведены кинетические кривые изменения концентрации K_2MnO_4 в растворе при исходной концентрации $KOH=3,4 \pm 0,1\%$. Скорость диспропорционирования, максимальная в начальный момент, снижается с течением времени, что объясняется увеличением в смеси концентрации KOH и $KMnO_4$, согласно реакции (1). Зависимость времени полураспада K_2MnO_4 от исходной концентрации, при постоянной исходной концентрации KOH выражается кривой, проходящей через минимум (рис. 3), что указывает на сложные кинетические зависимости реакции.

Установлено, что в зависимости от суммарной концентрации компонентов в смеси диспропорционирование протекает по одной из следующих схем:



Диспропорционирование манганата в ненасыщенном растворе любого состава начинается по схеме (2), а затем может переходить в схемы (3) или (4). Показано, что при переходе схемы (2) \rightarrow (3) диспропорционирование заканчивается схемой (3); при переходе схемы (2) \rightarrow (4) далее следует переход: схема (4) \rightarrow (5) \rightarrow (3).

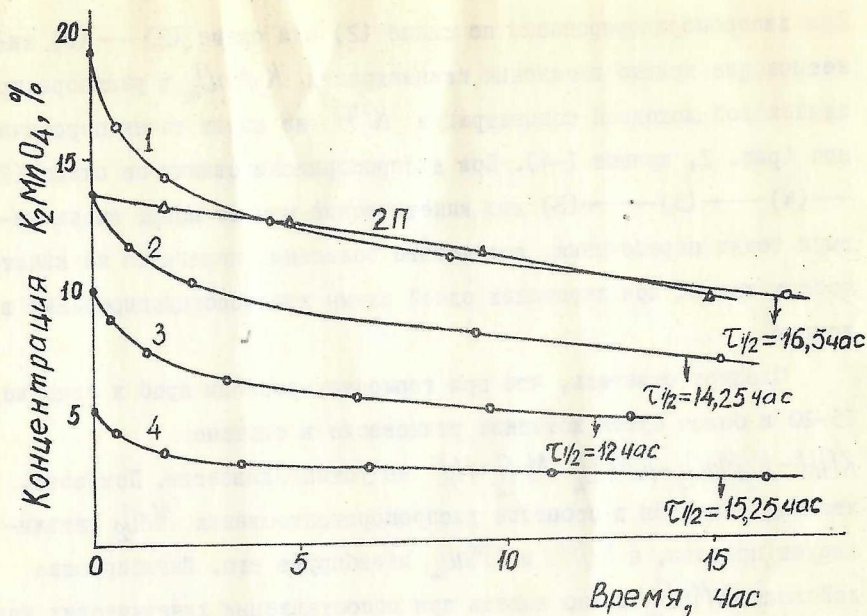


Рис. 2. Кинетические кривые диспропорционирования K_2MnO_4 при исходной концентрации KOH равной 3, 4, 0, 1%

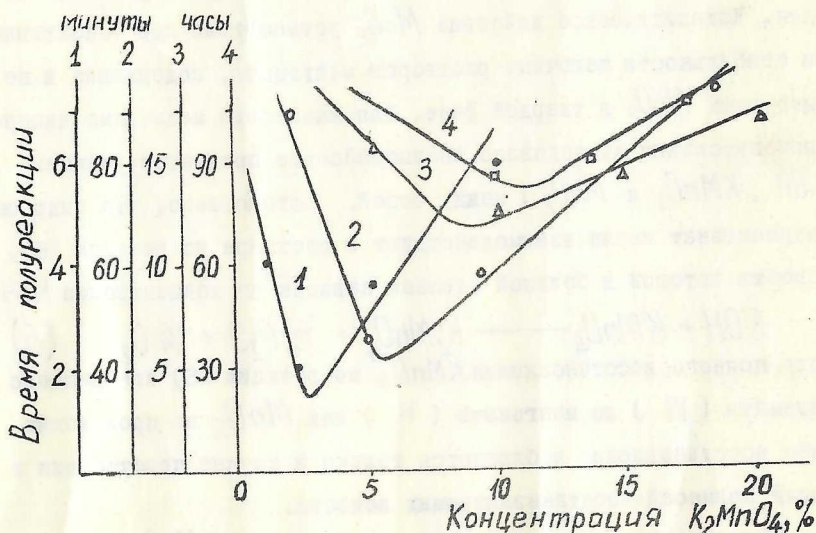


Рис. 3. Зависимость времени полураспада K_2MnO_4 от исходной концентрации, при исходной концентрации KOH равной, %: нуль (1), $1,65 \pm 0,05$ (2), $3,4 \pm 0,1$ (3), $4,9 \pm 0,1$ (4)

При диспропорционировании по схеме (2) или схеме (2) → (3) кинетические кривые изменения концентрации K_2MnO_4 в растворе при одинаковой исходной концентрации KOH не имеют точек пересечения (рис. 2, кривые I-4). При диспропорционировании по схеме (2) → (4) → (5) → (3) две кинетические кривые могут иметь четыре точки пересечения, вследствие появления перегибов на кинетических кривых при переходах одной схемы диспропорционирования в другую.

Следует отметить, что при термостатировании проб в течение 15-20 и более суток истинное равновесие в системе $KOH-K_2MnO_4-KMnO_4-MnO_2-H_2O$ не устанавливается. Показано, что выделяющаяся в процессе диспропорционирования MnO_2 катализирует процесс, а KOH и $KMnO_4$ ингибируют его. Ингибирующее действие $KMnO_4$ можно видеть при сопоставлении кинетических кривых 2 и 2II (рис.2), содержание K_2MnO_4 и KOH в исходном растворе 2 и 2II одинаково, однако раствор 2II насыщен перманганатом калия. Каталитическое действие MnO_2 установлено при сопоставлении стабильности щелочных растворов манганата, содержащих и не содержащих MnO_2 в твердой фазе. Для выяснения механизма диспропорционирования исследовано взаимодействие продуктов реакции (KOH , $KMnO_4$ и MnO_2) между собой. Установлено, что гидроокись и перманганат калия взаимодействуют в растворе по реакции (6), скорость которой в большой степени зависит от концентрации KOH :

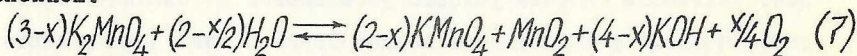
$$KOH + KMnO_4 \longrightarrow K_2MnO_4 + \frac{1}{2}H_2O + \frac{1}{4}O_2 \quad (6)$$

После полного восстановления $KMnO_4$ по реакции (6) превращение манганата (VI) до манганата (V) или MnO_2 не происходит. Такое восстановление наблюдается только в случае присутствия в щелочи примесей восстанавливающих веществ.

Установлено, что скорость восстановления $KMnO_4$ в присутст-

вии MnO_2 значительно возрастает, причем восстановление протекает по двум направлениям: по реакции (6) и по реакции обратной диспропорционирования (I). Таким образом, в системе

$KOH-K_2MnO_4-KMnO_4-MnO_2-H_2O$ возможно одновременное протекание трех процессов: восстановления $KMnO_4$ (6), диспропорционирования K_2MnO_4 (I) и процесса обратного диспропорционирования, причем скорость каждого процесса зависит от условий. В связи с этим суммарный процесс диспропорционирования следует описывать уравнением:

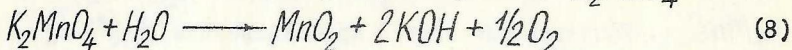


Здесь "x" - доля $KMnO_4$, разлагающегося по реакции (6).

Поскольку один из продуктов реакции (7) газообразный и удаляется из сферы реакции, ее равновесие постоянно смещается вправо. Следовательно, равновесие в системе $KOH-K_2MnO_4-KMnO_4-MnO_2-H_2O$ возможно лишь при наличии давления кислорода над реакционной массой, а константа равновесия реакции (7) равна:

$$K_p = \frac{C_{KMnO_4}^{2-x} \cdot C_{MnO_2} \cdot C_{KOH}^{4-x} \cdot P_{O_2}^{x/4}}{C_{K_2MnO_4}^{3-x}}$$

Приняв в уравнении (7) $x=2$, получим реакцию (8), которая является предельным случаем диспропорционирования K_2MnO_4 :



Реакция (8) обратна реакции получения K_2MnO_4 в промышленности и является суммарной реакцией (I) и (6), т.е. реализуется при условиях, когда скорость восстановления $KMnO_4$ по реакции (6) не ниже скорости его образования из K_2MnO_4 по реакции (I).

Показано, что при определенных условиях равновесие в системе $KOH-K_2MnO_4-KMnO_4-MnO_2-H_2O$ можно сместить в сторону образования K_2MnO_4 , т.е. реализовать процесс обратный диспропорционированию, который является перспективным для получения

K_2MnO_4 в растворе KOH из MnO_2 и $KMnO_4$.

- Растворимость в системе $KOH-K_2MnO_4-KMnO_4-H_2O$.

Исследование четверной системы $KOH-K_2MnO_4-KMnO_4-H_2O$ проводилось методом сечения тетраэдра состава плоскостями параллельными грани $H_2O-K_2MnO_4-KMnO_4$. Такие плоскости пересекают поверхность кристаллизации системы по изоконцентраатам KOH , т.е. вдоль каждого сечения концентрация KOH остается постоянной, а компонентность системы условно уменьшается на единицу. Такое упрощение позволяет исследовать каждое сечение как тройную систему $R-K_2MnO_4-KMnO_4$ (R - растворитель, раствор KOH определенной концентрации) и пользоваться методом Схрейнемакера при определении состава твердой фазы, при условии отсутствия в ней кристаллической гидроксиды калия.

Определена растворимость, плотность насыщенных растворов, электропроводность (частично) и составы твердых фаз в системах $R-K_2MnO_4-KMnO_4$ при R равных 5; 7; 10; 13,7; 18,5; 24,5; 29,5; 35 и 40% KOH (40°C) и 5; 9; 14; 19; 24; 29; 34,5; 40 и 46% KOH (25°C). Каждая изотерма $R-K_2MnO_4-KMnO_4$ состоит из трех ветвей кристаллизации: $KMnO_4$, соединения $K_3(MnO_4)_2$ и K_2MnO_4 . Исследование ветвей кристаллизации $K_3(MnO_4)_2$ изотерм при менее 15% KOH осложнено диспропорционированием K_2MnO_4 , а при R более 35% - восстановлением $KMnO_4$, в связи с чем для получения надежных результатов по растворимости в этой области системы время термостатирования смесей ограничивалось, а определения проводились методом отдельных извесок.

На рис. 4 приведен общий вид изотермической (40°) диаграммы растворимости системы $KOH-K_2MnO_4-KMnO_4-H_2O$, по данным растворимости в системах $R-K_2MnO_4-KMnO_4$. Изотерма состоит из

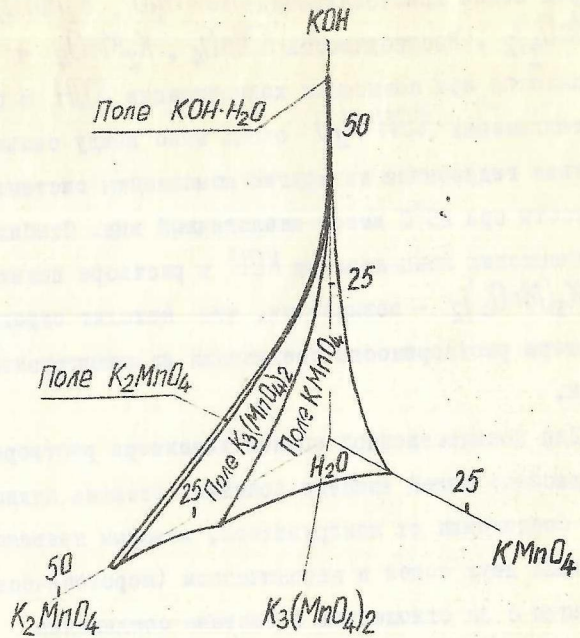


Рис. 4. Общий вид диаграммы растворимости в системе $\text{KOH}-\text{K}_2\text{MnO}_4-\text{KMnO}_4-\text{H}_2\text{O}$ (40°C)

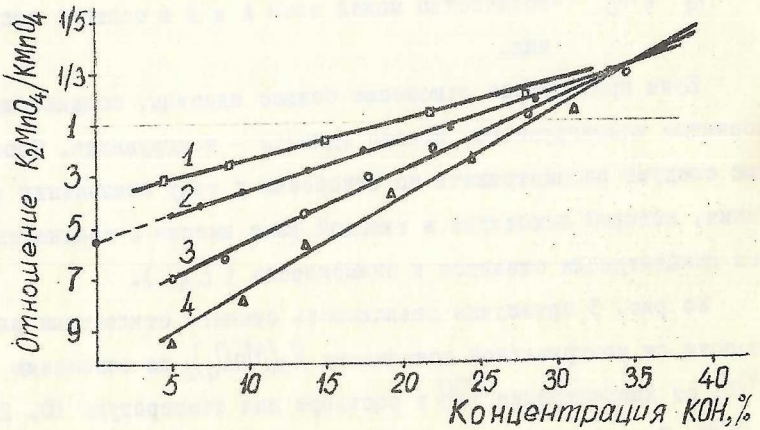


Рис. 5. Зависимость степени отклонения растворимости соединения $\text{K}_3(\text{MnO}_4)_2$ от конгруэнтной от концентрации KOH , для температур, $^\circ\text{C}$: 10(1), 25(2); 40(3) и 55 (4).

четырёх полей кристаллизации: $\text{KOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$, K_2MnO_4 , KMnO_4 и $\text{K}_3(\text{MnO}_4)_2$. Растворимость KMnO_4 , K_2MnO_4 и $\text{K}_3(\text{MnO}_4)_2$ уменьшается при повышении концентрации KOH в растворе, а поле кристаллизации $\text{KOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ очень мало ввиду сильного высаливающего действия гидроокиси на другие компоненты системы. Изотерма растворимости при 25°C имеет аналогичный вид. Стабильность KMnO_4 при повышении концентрации KOH в растворе понижается, а соединения $\text{K}_3(\text{MnO}_4)_2$ — повышается, что находит отражение в изменении характера растворимости соединения из инконгруэнтного на конгруэнтный.

Для количественной оценки характера растворимости соединений типа двойных солей введено понятие: степень отклонения растворимости соединения от конгруэнтной, которым названо отношение концентраций двух солей в эвтоническом (перетоническом) растворе по сравнению с их отношением в составе соединения:

$$\frac{C_A \cdot N_B}{C_B \cdot N_A}, \text{ где:}$$

C_A и C_B — концентрации соответствующих солей, в молях;
 N_A и N_B — количество молей соли А и В в составе соединения.

Если приведенное отношение больше единицы, соединение растворяется инконгруэнтно, меньше единицы — конгруэнтно. Соотношение следует рассматривать по отношению к тому компоненту соединения, который находится в твердой фазе вместе с соединением, его концентрация ставится в знаменатель (C_B).

На рис. 5 приведена зависимость степени отклонения растворимости от конгруэнтной соединения $\text{K}_3(\text{MnO}_4)_2$ по отношению к KMnO_4 от концентрации KOH в растворе для температуры 10, 25, 40 и 55°C . Изменение характера растворимости соединения из инкон-

груэнтного на конгруэнтный наступает при концентрациях KOH в растворе: 20% (55°), 28,7 (40°), 26,3 (25°) и 28,5 (10°С). Влияние концентрации KOH на характер растворимости соединения связано с ее различным высаливающим действием на компоненты соединения ($KMnO_4$ и K_2MnO_4), а влияние температуры — их различным температурным коэффициентом растворимости.

Поле кристаллизации K_2MnO_4 мало по сравнению с полем соединения $K_3(MnO_4)_2$, что связано с высаливающим действием K_2MnO_4 на соединение.

О МОДЕЛИРОВАНИИ СИСТЕМ РАСТВОРИМОСТИ

Физико-химические свойства растворов в области системы $KOH-K_2MnO_4-KMnO_4-H_2O$, в которой исследование практически невозможно из-за нестабильности марганат-иона, получены путем моделирования систем. На основании сопоставления кристаллохимических структур ряда солей, в качестве вещества модельного марганата принят хромат калия.

Исследована растворимость в системе $K_2CrO_4-KMnO_4-H_2O$ (40°С), как модель системы $K_2MnO_4-KMnO_4-H_2O$. Изотерма растворимости системы состоит из ветвей кристаллизации $KMnO_4$, соединения $K_3(MnO_4 \cdot CrO_4)$ и K_2CrO_4 , а значения растворимости веществ коррелируют со значениями в системах $R-K_2MnO_4-KMnO_4$ и использованы при построении общего вида изотермической диаграммы растворимости в системе $KOH-K_2MnO_4-KMnO_4-H_2O$ (рис.4) — грани $K_2MnO_4-KMnO_4-H_2O$. Степень отклонения растворимости соединения $K_3(MnO_4 \cdot CrO_4)$ от конгруэнтной равна 5,5 и хорошо коррелирует со степенью отклонения растворимости от конгруэнтной соединения $K_3(MnO_4)_2$ в зависимости от концентрации KOH , рис.4, прямая 2.

Определены составы и плотность насыщенных растворов в си-

стеме $\text{KOH}-\text{K}_2\text{CrO}_4-\text{H}_2\text{O}$ (40°), как модель системы $\text{KOH}-\text{K}_2\text{MnO}_4-\text{H}_2\text{O}$. Выявлено, что изотермы растворимости и плотности в системе $\text{KOH}-\text{K}_2\text{CrO}_4-\text{H}_2\text{O}$, в пределах ошибки эксперимента, совпадают с соответствующими изотермами системы $\text{KOH}-\text{K}_2\text{MnO}_4-\text{H}_2\text{O}$ вплоть до состава, при котором исследование последней системы прервано ввиду диспропорционирования K_2MnO_4 (рис. 1). На основании этого можно предположить, что свойства растворов системы $\text{KOH}-\text{K}_2\text{MnO}_4-\text{H}_2\text{O}$ в области, не поддающейся исследованию, совпадают со свойствами растворов соответствующей концентрации системы $\text{KOH}-\text{K}_2\text{CrO}_4-\text{H}_2\text{O}$ (рис. 1, пунктирный участок). Следовательно, значения свойств растворов хромата могут использоваться в тех случаях, когда необходимо знание свойств нестабильных растворов манганата калия.

Исследован характер взаимодействия манганата и хромата калия при их совместном присутствии в растворе в системе $\text{KOH}-\text{K}_2\text{CrO}_4-\text{K}_2\text{MnO}_4-\text{H}_2\text{O}$. Определена растворимость в сечениях-изоконцентраатах 13,3 и 22,2% KOH названной системы при 40°C , или частных тройных системах $R-\text{K}_2\text{CrO}_4-\text{K}_2\text{MnO}_4$, где R - растворитель, раствор KOH . Показано, что суммарное содержание солей в насыщенном растворе (при постоянной концентрации KOH) остается постоянным (например, 19,0% $\text{K}_2\text{CrO}_4 + \text{K}_2\text{MnO}_4$ при $R = 13,3\% \text{KOH}$) независимо от соотношения концентраций $\text{K}_2\text{CrO}_4 / \text{K}_2\text{MnO}_4$. В связи с этим, изотерма растворимости представляет собой прямую параллельную грани $\text{K}_2\text{CrO}_4-\text{K}_2\text{MnO}_4$ концентрационного треугольника $R-\text{K}_2\text{CrO}_4-\text{K}_2\text{MnO}_4$ и является наиболее простой из возможных типов изотерм растворимости. В твердой фазе манганат и хромат калия образуют непрерывный ряд твердых растворов типа $\text{K}_2\text{Cr}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_4$.

Очевидно, характер взаимодействия между ионами манганат-

-хромат, хрома-хромат; манганат-манганат в растворах практически одинаков.

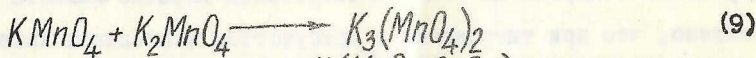
ИССЛЕДОВАНИЕ ТВЕРДЫХ ФАЗ

Проведено рентгенофазовое и термическое исследование образцов манганата, перманганата, хромата калия и соединений $K_3(MnO_4)_2$ и $K_3(MnO_4 \cdot CrO_4)$, кристаллизующихся в изученных системах.

Показана идентичность дифрактограмм соединений $K_3(MnO_4)_2$ и $K_3(MnO_4 \cdot CrO_4)$. Наиболее интенсивные линии на дифрактограммах соединений наблюдаются при значениях межплоскостных расстояний, равных 3,54; 3,24 и 2,38 ангстрем.

Установлено, что манганат калия в зависимости от степени чистоты термически устойчив до $620-630^\circ C$, выше этой температуры он разлагается с поглощением тепла.

Показано, что термостабильность соединений $K_3(MnO_4)_2$ и $K_3(MnO_4 \cdot CrO_4)$ выше $KMnO_4$. Температура экзотермического эффекта разложения указанных соединений одинакова и составляет $270^\circ C$, что примерно на 20° выше индивидуального $KMnO_4$. На основании сопоставления величин тепловых эффектов разложения $KMnO_4$ в смеси с эквивалентным количеством K_2MnO_4 и соединения $K_3(MnO_4)_2$ рассчитан тепловой эффект образования соединения по схеме (9), равный $+4,6 \div 4,7$ ккал/моль:



При термолизе соединения $K_3(MnO_4 \cdot CrO_4)$ вначале образуется твердый раствор типа $K_2Cr_xMn_{1-x}O_4$, распадающийся при температуре $690^\circ C$, которая выше температуры разложения чистого K_2MnO_4 примерно на 60° и от полиморфного превращения K_2CrO_4 примерно на 20° , что говорит о повышении термостабильности манганата и хромата калия в составе твердого раствора.

Таким образом, важным фактором при моделировании систем растворимости является кристаллохимическая аналогия компонентов систем и соединений, которые могут образоваться при взаимодействии компонентов. Кристаллохимические характеристики веществ накладывают определенный отпечаток на свойства растворов, что необходимо принимать во внимание при исследовании равновесий жидкость-твердое.

МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОМПОНЕНТОВ В СИСТЕМАХ, СОДЕРЖАЩИХ
ГИДРООКИСЬ, МАНГАНАТ, ПЕРМАНГАНАТ И ХРОМАТ КАЛИЯ

Прямое титрование щелочи в растворах, содержащих $KMnO_4$ или K_2MnO_4 , с кислотно-основными индикаторами невозможно из-за интенсивной их окраски, поэтому требуется предварительное обесцвечивание манганат и перманганат-ионов до Mn^{2+} после подкисления пробы или их осаждение в виде MnO_2 в щелочном растворе. При осаждении MnO_2 возникает неопределенная систематическая погрешность в связи с адсорбцией двуокисью ионов калия и гидроксила; при восстановлении до Mn^{2+} затрудняется обратное титрование кислоты щелочью из-за интенсивного окисления марганца до MnO_2 кислородом.

Предложен уточненный метод определения щелочи путем предварительного подкисления анализируемой пробы точным количеством серной кислоты, последующего восстановления соединений марганца перекисью водорода до Mn^{2+} и титрования избытка кислоты щелочью. Найдено, что при титровании в присутствии нескольких капель перекиси водорода окисление Mn^{2+} в MnO_2 вплоть до точки эквивалентности не происходит. В качестве индикатора предложено использовать смешанный кислотно-основной индикатор (смесь равных объемов 0,2%-ного раствора метилового красного и 0,1%-ного метиленового синего в спирте) с интервалом перехода 5,2 (фиолетовый)-5,6 (зеленый), что позволило повысить точность фиксирования точки

эквивалентности. Продолжительность анализа не превышает 10 минут.

Содержание KOH в смеси рассчитывают по формуле, в граммах:

$(V_1 - V_2) \cdot 0,00561 - (1,065 KMnO_4 + 1,135 K_2MnO_4 + 1,29 MnO_2)$, где V_1 и V_2 - объем децинормальной серной кислоты, добавленной для подкисления, и децинормальной щелочи на обратное титрование, в мл. $KMnO_4$, K_2MnO_4 и MnO_2 - содержание соответствующих компонентов в пробе, в г.

Разработаны методы определения манганата и перманганата, манганата (перманганата) и хромата калия при совместном присутствии в смеси.

Схема определения манганата и перманганата калия заключается в следующем:

- титрования общего содержания окислителей в одной аликвотной пробе раствора, йодометрически;
- восстановление K_2MnO_4 и $KMnO_4$ в другой аликвотной пробе, 5-10 кратным избытком муравьинокислого натрия до MnO_2 ;
- определение образовавшейся MnO_2 после восстановления пробы, йодометрически.

При анализе смеси манганата (перманганата) и хромата калия, после восстановления пробы муравьинокислым натрием, MnO_2 отделяют от раствора на пористом фильтре и определяют йодометрически.

Содержание компонентов в пробе рассчитывают по формулам, г:

$$KMnO_4 = (a - 2b) \cdot 0,0158 \quad \text{- в смеси с манганатом;}$$

$$KMnO_4 = 2,5b \cdot 0,00316 \quad \text{- в смеси с хроматом;}$$

$$K_2MnO_4 = (2,5b - a) \cdot 0,0197 \quad \text{- в смеси с перманганатом;}$$

$$K_2MnO_4 = 2b \cdot 0,00493 \quad \text{- в смеси с хроматом;}$$

$$K_2CrO_4 = (a - 2,5b) \cdot 0,00647 \quad \text{- в смеси с перманганатом;}$$

$$K_2CrO_4 = (a - 2b) \cdot 0,00647 \quad \text{- в смеси с манганатом}$$

a и b - расход децинормального раствора тиосульфата натрия при определении общего содержания окислителей и MnO_2 после

восстановления пробы, соответственно, в мл.

Разведение высококонцентрированных смесей, содержащих манганат калия, перед анализом производится I N раствором NaOH .

Продолжительность анализа не превышает 30 минут, а точность определения при соизмеримом содержании в смеси двух компонентов находится в пределах ± 1 отн. %.

Разработка методов аналитического контроля, их проверка и внедрение в практику проводилось совместно с сотрудниками лаборатории марганцевых соединений объединения Совзйодобром.

3. В В В О Д Ы

I. Исследованы фазовые равновесия в четверной системе $\text{KOH}-\text{K}_2\text{MnO}_4-\text{KMnO}_4-\text{H}_2\text{O}$ при температурах 25 и 40°C в полном концентрированном интервале, а при 10 и 55°C - частично.

Установлено, что система $\text{KOH}-\text{K}_2\text{MnO}_4-\text{H}_2\text{O}$, как одна из тройных составляющих указанной четверной системы, является эвтонического типа с сильно развитой ветвью кристаллизации K_2MnO_4 и очень малой ветвью кристаллизации едкого калия: концентрация K_2MnO_4 в эвтоническом растворе составляет 0,03% при 25°C. При концентрации KOH в растворе менее 18,4% (25°C) равновесие в системе нарушается диспропорционированием K_2MnO_4 и ее исследование, как тройной, теряет смысл.

На основании исследования одиннадцати (40°C) и девяти (25°C) сечений-изоконцентрат KOH в системе $\text{KOH}-\text{K}_2\text{MnO}_4-\text{KMnO}_4-\text{H}_2\text{O}$ показано, что изотермическая поверхность кристаллизации системы состоит из четырех полей: гидроокиси калия, KMnO_4 , K_2MnO_4 и соединения $\text{K}_3(\text{MnO}_4)_2$, содержащего KMnO_4 и K_2MnO_4 в эквимольном отношении. Определены области существования каждой из четырех кристаллизующихся фаз.

Установлено, что характер растворимости соединения

$K_3(MnO_4)_2$ меняется из инконгруэнтного на конгруэнтный при концентрациях KOH более 28,5; 26,3; 23,7 и 20,1% и температурах 10, 25, 40 и 55°C, соответственно. Причиной изменения характера растворимости соединения является различное высаливающее действие KOH на его компоненты ($KMnO_4$ и K_2MnO_4) и разный температурный коэффициент их растворимости.

2. Исследованы закономерности и механизм взаимопревращений $KMnO_4 \rightleftharpoons K_2MnO_4$ в неравновесной области системы $KOH-K_2MnO_4-KMnO_4-MnO_2-H_2O$ при концентрациях, %: 0-40 KOH , 0-30 K_2MnO_4 , 0-10 $KMnO_4$ и температуре 40°C.

Показано, что время полуреакции диспропорционирования K_2MnO_4 в зависимости от его исходной концентрации выражается кривой, проходящей через минимум.

Установлено, что в зависимости от концентрации раствора диспропорционирование K_2MnO_4 протекает по одной из следующих схем: с выделением в твердую фазу MnO_2 ; с одновременным выделением MnO_2 и $KMnO_4$; MnO_2 и $K_3(MnO_4)_2$; с растворением $K_3(MnO_4)_2$ из твердой фазы.

Установлено, что равновесие реакции диспропорционирования K_2MnO_4 в открытой системе не достигается; причиной отсутствия равновесия является взаимодействие продуктов диспропорционирования KOH и $KMnO_4$ с выделением газообразного кислорода. Предложено уравнение реакции диспропорционирования K_2MnO_4 в открытой системе, конечными продуктами при этом являются KOH , MnO_2 и кислород.

Выяснено, что MnO_2 , выделяющаяся в процессе диспропорционирования K_2MnO_4 является катализатором, а KOH и $KMnO_4$ -ингибиторами реакции. Показано, что при высоких концентрациях KOH возможно осуществление реакции обратной диспропорционированию.

3. На примере систем, содержащих манганат и хромат калия показана применимость принципов моделирования систем плавкости к системам растворимости.

Показано, что манганат и хромат калия хорошо моделируют друг друга в системах растворимости, так в системах $K_2CrO_4-KMnO_4-H_2O$ и $K_2MnO_4-KMnO_4-H_2O$, а также $KOH-K_2CrO_4-H_2O$ и $KOH-K_2MnO_4-H_2O$ моделируются не только качественные, но и коррелируют количественные характеристики свойств растворов.

Данные по свойствам растворов названных систем, содержащих хромат калия, использованы для дополнения данных по свойствам системы $KOH-K_2MnO_4-KMnO_4-H_2O$ в областях концентраций, где исследование невозможно ввиду разложения K_2MnO_4 .

4. Методом рентгенофазового и дифференциально-термического анализа проведено исследование твердых фаз, кристаллизующихся в исследованных системах.

Установлено, что соединения $K_2(MnO_4)_2$ и $K_3(MnO_4 \cdot CrO_4)$ являются кристаллохимическими аналогами, а их термическая стабильность примерно на 20° выше, чем $KMnO_4$. Расчетным путем установлено, что теплота образования соединения $K_3(MnO_4)_2$ из простых солей составляет 4,6-4,7 ккал/моль.

Манганат калия термически устойчив до температуры $620-630^\circ C$, а термостабильность твердых растворов манганат-хромат типа $K_2Mn_xCr_{1-x}O_4$ выше, чем индивидуальных солей.

5. Усовершенствованы методы объемного анализа смесей, содержащих одновременно манганат-перманганат - гидроксид калия и манганат (перманганат) - хромат - гидроксид калия.

4. РЕКОМЕНДАЦИИ

Показано, что при производстве перманганата в технологическом цикле значительная часть манганата подвергается диспропор-

ционированию, в частности, около 15-20% в процессе приготовления электролита. Предложен оптимальный состав и способ приготовления исходного электролита, в результате чего степень диспропорционирования манганата на этой стадии можно снизить до 3-5% и тем самым увеличить выход целевого продукта на 3-4%. Предложения использованы при реконструкции действующего и проектировании нового производства перманганата калия.

В приложении к диссертации приведены дифрактограммы $KMnO_4$ и K_2MnO_4 из литературных источников и прописи методик анализа смесей, содержащих гидроокись, манганат, перманганат и хромат калия. Приложены акты использования результатов диссертационной работы.

Основные положения диссертации, опубликованные
в следующих работах

1. О новом методе производства перманганата калия. В сб. Химия и технология соединений марганца, № I, М., НИИТЭХИМ, 1975, стр. 78-82 (совм. с В.М.Марковой, И.В.Вульфовичем, А.П.Поповой).
2. К вопросу об изучении физико-химических свойств системы $KOH-K_2MnO_4-KMnO_4-H_2O$. Там же, стр. 85-89 (совм. с В.М.Марковой, И.М.Вульфовичем).
3. Исследование физико-химических свойств $KOH-K_2MnO_4-H_2O$. Тезисы докл. Второй конференции молодых ученых - химиков Северного Кавказа, г.Ростов-на-Дону, 1975, Изв.СКНЦ ВШ, естественные науки, №2, 1976, стр.112. Изд. Ростовского университета.
4. Изотермы 25 и 40°C растворимости в системе $KOH-K_2MnO_4-H_2O$. Ж.неорган.химии, №2, 1977, стр.511-514 (совм.с И.Н.Беляевым).
5. Исследование системы $KOH-K_2MnO_4-KMnO_4-H_2O$ при 25°C. В сб.Химия и технология соединений марганца, №2, Л.,ГИПХ, 1977, стр. 13-18.
6. Система $KOH-K_2MnO_4-KMnO_4-H_2O$ при 40°C. Ж.неорган.химии, № I, 1978, стр. 202-205 (совм. с И.Н.Беляевым).

7. К вопросу о взаимопревращениях манганатов (VI, V и IV) в-растворах гидроокиси калия. Укр. химический журн., №9, 1977, стр. 947-949 (совм. с И.Н.Беляевым).
8. Исследование систем, содержащих K_2MnO_4 и вопросы моделирования систем растворимости. Тезисы II Украинского республиканского совещания по ФХА, г.Симферополь, 1978, стр.41-42.

Т-00461, подп. в печ. 9/IV-80г.
Зак. № 299, тир. 120. ОРТП Мосгипротранса