



Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

ISSN 0433-6461

(11)

209 429

Int.Cl.³

3(51) C 01 G 45/02

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP C 01 G/ 2432 338

(22) 14.09.82

(44) 09.05.84

(71) VEB CHEMIEKOMBINAT BITTERFELD; DD;
(72) BARONIUS, WOLFGANG, DR. RER. NAT. DIPL.-CHEM.; BRUECKEL, JUERGEN, DR. RER. NAT. DIPL.-CHEM.;
KAIN, IRMHILD, DIPL.-CHEM.; GOTTSCHALCH, LUTZ; DD;
MARCY, JOHANNES, DR. RER. NAT. DIPL.-CHEM.; KAUSCH, JUERGEN, DIPL.-CHEM.; SCHUMANN, HORST; DD;

(54) VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON AKTIVEN MANGAN-(IV)-OXIDEN (1)

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von aktiven Mangan-(IV)-oxiden, die als Oxydations- und Reaktionsbeschleuniger, z. B. auch zur Thioplasthärtung, geeignet sind. Es wurde gefunden, daß Alkalimanganate in den Wertigkeitsstufen V bis VII des Mangans durch Reduktion oder Disproportionierung zu aktiven Manganoxiden mit einer besonderen Oberflächenstruktur umgesetzt werden können.

VEB CHEMIEKOMBINAT BITTERFELD

2336

Verfahren zur Herstellung von
aktiven Mangan-(IV)-oxiden (1)

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von aktiven Mangan-(IV)-oxiden, die als Oxydations- und Reaktionsbeschleuniger, z. B. auch zur Thioplasthärtung, geeignet sind.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Es ist bekannt, aktives Manganoxid aus Manganverbindungen der Wertigkeitsstufen 2 bis 4 durch Behandeln mit Alkalihydroxid und Luft in wäßriger Phase oder in fester Form, gegebenenfalls unter erhöhtem Druck, herzustellen. Die Reaktionszeiten werden mit 2 bis 6 Stunden angegeben. Die so erhaltenen Produkte

sollen besonders für die Härtung von Thioplasten geeignet sein (DE-OS 2 243 841, DE-OS 2 306 951 und DE-OS 2 310 120).

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist die Erschließung von Zwischenprodukten in Form von Manganaten für einen technischen Prozeß zur Herstellung von aktiven Manganoxiden in konstanter Qualität.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, aus den im Prozeß zur Herstellung von Alkalipermanganat leicht zugänglichen höherwertigen Manganverbindungen aktive Manganoxide herzustellen, die als Oxydations- und Reaktionsbeschleuniger, auch für Thioplaste, geeignet sind.

Es wurde nun gefunden, daß Alkalimanganate in den Wertigkeitsstufen V bis VII des Mangans durch Reduktion oder Disproportionierung zu aktiven Manganoxiden mit einer besonderen Oberflächenstruktur umgesetzt werden können.

Die Disproportionierung und Reduktion der Alkalimanganatverbindungen, besonders der Kaliummanganate V und VI, durch Einleiten von CO_2 bei erhöhter Temperatur, vorzugsweise von 25 bis 100 °C, führt zu Niederschlägen von aktiven Mangan-(IV)-verbindungen, die mechanisch abgetrennt zur Einstellung eines bestimmten Alkaligehaltes gewaschen, getrocknet und gegebenenfalls gemahlen werden. Es werden Alkaligehalte zwischen 7 und 16 % erhalten. Röntgenographisch sind die Produkte Alkalimanganate des Typs $\text{Me}_{x-2+0,5x}\text{MnO}_2$ der α -Struktur.

Es ist auch möglich, Manganoxide, die bei der Reduktion von Kaliumpermanganat z. B. mit organischen Substanzen anfallen, oberflächlich mit aktiven Manganoxiden aus der Disproportionierung oder Reduktion von Alkalimanganaten V und IV zu behandeln. Dazu werden die Manganoxide aus der Reduktion von KMnO_4 in Wasser suspendiert, mit Lösungen des Manganats V und/oder VI versetzt und auf Temperaturen zwischen 25 und 100 °C erhitzt, z. B. unter Rühren. Nachfolgend wird das Produkt abgetrennt und, wenn zur Einstellung der benötigten Eigenschaften erforderlich, gewaschen, getrocknet und gemahlen.

Ausführungsbeispiel

Die Erfindung soll nachstehend an einigen Beispielen näher erläutert werden.

Beispiel 1

300 kg Alkalimanganatlösung mit einem Gehalt von 200 g/l K_2MnO_4 wird bei Temperaturen von 25 bis 100 °C mit Kohlendioxid behandelt. Das sich bildende Mangan-dioxid wird abgetrennt, gewaschen, getrocknet und gegebenenfalls gemahlen. Das Produkt enthält 50 bis 60 % MnO_2 , 10 bis 12 % NaOH und weist ein Schüttgewicht von 0,5 bis 0,6 g/cm³ auf. Das permanganathaltige Filtrat wird in den Prozeß zurückgeführt.

Die Disproportionierung von Alkalimanganat V in wäßriger Lösung kann auch durch Erwärmung, vorzugsweise unter Rühren bei Temperaturen von 25 bis 100 °C zu aktiven Manganoxiden erfolgen.

Beispiel 2

50 kg Alkalimanganat V werden in 500 l Wasser gelöst und bei 80 bis 100 °C 2 Stunden thermisch behandelt. Das erhaltene Manganoxid wird abgetrennt, gewaschen, getrocknet und gegebenenfalls gemahlen. Das Produkt enthält 50 bis 60 % MnO_2 , 10 bis 12 % NaOH und weist ein Schüttgewicht von 0,5 bis 0,6 g/cm³ auf. Das permanganathaltige Filtrat wird in den Prozeß zurückgeführt.

Beispiel 3

50 kg Manganoxid aus der Reduktion von Permanganat mit organischen Substanzen, z. B. aus der Saccharinsynthese, werden in 300 l Wasser suspendiert, mit 50 kg Alkalimanganat V versetzt und auf Temperaturen von 80 bis 100 °C 2 Stunden erhitzt. Die Aufarbeitung erfolgt analog Beispiel 2. Das Produkt enthält 50 bis 60 % MnO_2 , 14 bis 16 % NaOH und weist ein Schüttgewicht von 0,6 bis 0,7 g/cm³ auf.

Erfindungsanspruch

1. Verfahren zur Herstellung von aktiven Mangan-IV-oxiden, dadurch gekennzeichnet, daß Alkalimanganate der Wertigkeitsstufen V bis VII, vorzugsweise V und VI, in wäßriger Lösung disproportioniert bzw. reduziert werden.
2. Verfahren nach Punkt 1, dadurch gekennzeichnet, daß zur Disproportionierung und Reduktion CO_2 eingeleitet werden kann.
3. Verfahren nach den Punkten 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Reduktion bei erhöhter Temperatur, vorzugsweise bei 25 bis 100 °C erfolgt.
4. Verfahren nach den Punkten 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die erhaltenen Produkte zur Einstellung eines speziellen Alkaligehaltes gewaschen werden.
5. Verfahren nach den Punkten 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Ausfällung der Mangan-IV-oxide aus Manganaten durch Reduktion oder Disproportionierung auch auf der Oberfläche von Manganoxiden erfolgen kann, die bei der Reduktion von Alkalipermanganaten, z. B. mit organischen Substanzen, erhalten werden.