

Mitteilung aus dem Laboratorium für Lack- und Farbentechnologie
des Chemisch-Technologischen Instituts zu Iwanowo

Die Einwirkung von Chlor auf Titandioxyd

A. V. Pamfilov, A. S. Chudjakov und E. G. Standel

Mit 2 Figuren

(Eingegangen 5. Februar 1935)

Das Verfahren des Chlorierens findet immer mehr Eingang in die Metallurgie. Insbesondere kann dieses Verfahren zur Ausscheidung des Titans aus Erzen vom Ilmenittypus mit Vorteil Anwendung finden, da das Titanchlorid ein geeigneteres Ausgangsmaterial zur Darstellung anderer Verbindungen bildet als das bisher verwendete Sulfat. Wir haben uns deshalb mit der Chlorierung seiner natürlich vorkommenden Verbindungen beschäftigt. Im folgenden wollen wir einstweilen über die Einwirkung von Chlor und Kohle auf künstliches Titandioxyd berichten.

Das Chlorieren wurde in einem mit Pfropfen aus Glaswolle geschlossenen Porzellanrohr in einem Nichrom-Ofen ausgeführt, der sich meist in senkrechter Lage befand. Die Chlorierungsprodukte wurden in einem Liebigschen Kühler kondensiert und in einem kleinen Würtz-Kolben aufgefangen, welcher letzterer entweder direkt mit einem Gasableitungsrohr, oder mit einer Vorrichtung zum Analysieren der Abgase verbunden war. Die Ausführung des Versuches geschah folgendermaßen:

Das mit dem Versuchsmaterial gefüllte Rohr wurde bis zur nötigen Temperatur erhitzt und durch einen trocknen Luftstrom getrocknet, bis jede Spur von Feuchtigkeit entwichen war. Es folgte dann das Durchleiten des Chlorgases. Dem Titandioxyd waren geblühte Birkenholzkohle und eine geringe Menge technischen Mangandioxyds beigemischt, meist

im Mengenverhältnis: 20 g Titanoxyd, 10 g Kohle und 0,02 g MnO_2 als Katalysator. Zum Vergleich wurde eine Reihe von Versuchen ohne Katalysator durchgeführt. Der nach dem Chlorieren im Rohre verbliebene Rest wurde ausgeglüht und die nicht in Reaktion getretene Menge des TiO_2 festgestellt.

Zu den meisten Versuchen wurde das Kahlbaumsche Präparat verwendet, das 1% Wasser und geringe Spuren von Eisen enthält. Einige Versuche wurden mit einem technischen Produkte ausgeführt, das 90% TiO_2 und 5–6% Wasser enthält.

I. Das Chlorieren in Anwesenheit eines Katalysators. Durch eine Reihe von Versuchen wurde die optimale Chlorierungstemperatur ermittelt. Die Operation wurde in vier Stunden mit 3 Liter Chlor in der Stunde durchgeführt. Das Chlorierungsmaterial wurde in Pulverform, oder mit Wasser, oder Öl, brikettiert verwendet; die Briketts wurden getrocknet oder geglüht.

Aus der Tab. I und aus der entsprechenden Kurve (Fig. 1) ergibt sich als optimale Temperatur für das Chlorieren das Intervall zwischen 400–420°. Wie es scheint, bildet diese Temperatur auch die günstigsten Bedingungen für die Ausnützung des Chlors. Um uns davon zu überzeugen, unternahmen wir eine Reihe von Versuchen, bei denen das Chlor in verschiedener Zeit, aber bei derselben Temperatur von 410° zur Einwirkung gebracht wurde.

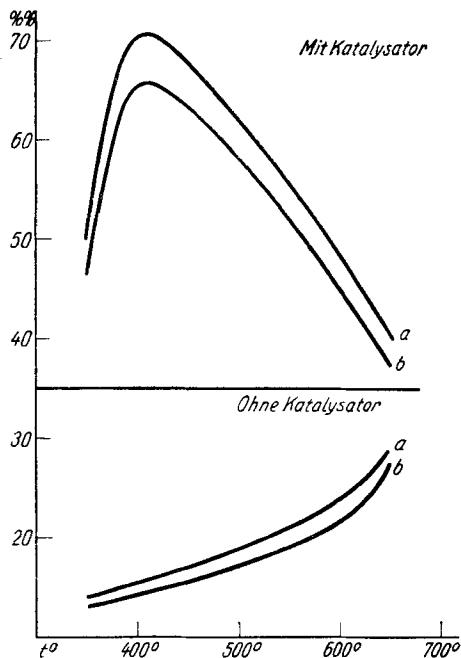


Fig. 1
a = umgesetztes TiO_2 ; b = umgesetztes Chlor

Tabelle I

Der Ausnutzungsgrad des Titans und Chlors im Verhältnis zur Reaktionstemperatur

Nr.	t°	Der Rest des TiO_2 in g	Das Chlorierungsprodukt in % vom TiO_2	Die Ausnutzung des Chlors in %
1	350	10,12	49,4	46,2
2	380	6,78	66,1	61,3
3	400	6,00	70,0	65,1
4	420	5,95	70,3	65,6
5	450	6,60	67,0	62,2
6	520	8,00	60,0	55,9
7	650	12,00	40,0	37,3

Tabelle II

Nr.	Die Zeit in Stunden	Der Rest des TiO_2 in g	% des gechlorten TiO_2	% des verbrauchten Chlors
1	4	7,0	65,0	90,8
2	5	4,8	76,0	84,4
3	6	3,4	83,0	79,1
4	7	1,64	91,8	73,3
5	8	0,6	97,0	68,0
6	9,5	0,4	98,0	57,9

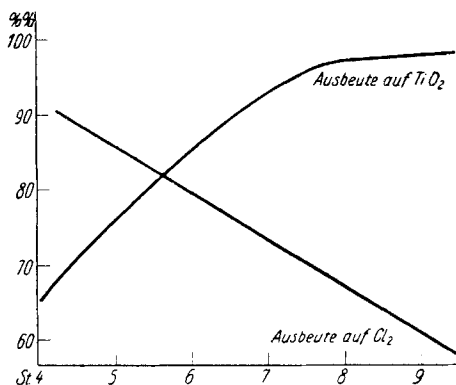


Fig. 2

Wir haben die Geschwindigkeit des Chlorstroms von 3 Liter pro Stunde auf 2 herabgesetzt, um dessen Ausnutzung zu erhöhen. Es ist uns gelungen, die Ausbeute an TiCl_4 bei 9,5stündigem Einleiten des Chlors auf einen Höhepunkt zu

bringen, während die Ausnutzung des Chlorgases dabei immer unvollständiger wurde (vgl. Tab. II und Fig. 2).

II. Um die Rolle des Katalysators klarzustellen, ist eine Reihe von Chlorierungsversuchen ohne Zusatz von MnO_2 ausgeführt worden.

Tabelle III
Chlorieren ohne Katalysator

Nr.	t°	Der Rest des TiO_2 in g	% des ge-chlornten TiO_2	% des ver-brauchten Chlors
1	350	17,2	14,0	13,3
2	450	16,6	17,0	16,0
3	550	15,8	20,9	18,9
4	650	14,2	29,0	27,1

Tab. III zeigt eine ununterbrochene Erhöhung der Ausbeute an $TiCl_4$, sowie der Ausnutzung des Chlors mit der Steigerung der Temperatur (vgl. auch Fig. 1). Es ist auch zu ersehen, daß beim Chlorieren ohne Katalysator die optimale Temperatur eine höhere ist als beim Arbeiten mit einem Katalysator.¹⁾

III. Die Untersuchung der Abgase. Diese geschah in der von E. Biesalski²⁾ vorgeschlagenen Anordnung folgendermaßen: CO_2 wurde in einem mit Natronkalk gefüllten Turm absorbiert. Cl und HCl wurden in 2 hintereinander geschalteten U-Röhrchen aufgefangen, die mit metall. Zn und Sb gefüllt waren. $COCl_2$ wurde in Petri-Röhren durch 10-proc. alkoholisches Kali absorbiert und durch die Gewichtszunahme sowie durch die Menge des gebildeten Chlorids bestimmt. Diese Anordnung führt zu brauchbaren Resultaten, wenn sich die Apparatur nicht etwa durch die gebildeten Produkte verstopft. Das Chlor wird vollkommen absorbiert. Ist die Holzkohle frei von Feuchtigkeit, so ist die Menge des entstehenden Chlorwasserstoffs unbedeutend. Beachtenswert ist die bedeutende Menge des gebildeten Phosgens. So erhielten wir bei einem Versuche bei 400° neben 25 g $TiCl_4$ 5 g $COCl_2$ (vgl. Tab. IV).

¹⁾ Die Erniedrigung der Chlorierungstemperatur durch Katalysatoren schützt das D.R.P. 334248 (1921).

²⁾ Chem. Fabr. 47, 149 (1934).

Tabelle IV

Beispiel einer Analyse der Abgase

Es sind 9 Liter Chlor durchgeleitet worden = 28,5 g von den nach
Absorbierung gebildeten Produkten

25 g TiCl_4	18,6 g Cl
4,96 g COCl_2	3,6 g „
0,1 g HCl	0,1 g „
0,9 g Cl	0,9 g „

Das Fehlen von 5 g, also 2 Liter Chlor, läßt sich einerseits dadurch erklären, daß die Apparatur nach vollendeter Chlorierung noch mit Chlorgas gefüllt war, das nicht entfernt wurde, andererseits war auch nicht sämtliches TiCl_4 zur Wägung gebracht; geringe Mengen blieben an verschiedenen Teilen der Apparatur haften.

Zusammenfassung

1. Es wurde ein Zusammenhang zwischen Temperatur und Verlauf des Chlorierungsprozesses des Titandioxyds festgestellt.
2. Es wurde der Einfluß des MnO_2 als Katalysator untersucht.
3. Die Bildung bedeutender Mengen Phosgens bei der Chlorierung des TiO_2 wurde festgestellt.