

Über den Angriff von Chlor auf Mangansilikate.

Von

N. Konopik und H. Schurk¹.

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

Mit 1 Abbildung.

(Eingelangt am 23. April 1951. Vorgelegt in der Sitzung am 26. April 1951.)

Für die Frage der quantitativen Rückgewinnung von Mangan aus niederprozentigen Mn-haltigen Schlacken durch Chlorierung² war die Kenntnis über das Verhalten der einzelnen in diesen Schlacken möglichen Mn-Verbindungen gegenüber Chlor notwendig. Als solche sind neben metallischem Mangan (frei oder legiert) Mn-Oxyde verschiedener Wertigkeit und Mn-Silikate³ zu erwarten.

Was die Mn-Oxyde angeht, hat in einer umfassenden Arbeit *R. Wasmuht*⁴ (I) neben anderen Metalloxyden auch MnO im Chlorstrom untersucht. Die Einwirkung von Chlorgas auf höhere Mn-Oxyde (MnO₂, Mn₂O₄) sowie auf MnCO₃ hat neuerdings *E. Hayek*⁵ (II) beschrieben.

Wir wir bei unseren Untersuchungen feststellen konnten, hängen die Chlorierergebnisse sehr stark von den gewählten *Bedingungen* ab (Korngröße und Lagerung des Materials, Einwaage, Gasgeschwindigkeit und Dauer der Einwirkung), so daß ein Vergleich der in verschiedenen Laboratorien gefundenen Werte nur bei genauester Angabe der eingehaltenen Bedingungen

¹ Teilauszug aus der Dissertation *H. Schurk*, Universität Wien (1950).

² Die Ergebnisse der Schlackenchlorierungen werden demnächst in der *Österr. Chemiker-Ztg.* veröffentlicht.

³ *H. Remy*, Lehrbuch der anorganischen Chemie, 2./3. Aufl., Bd. II, S. 214, 247. Leipzig. 1942. — *M. Perutz*, Mineral. Mag. J. mineral. Soc. **24**, 573 (1937); s. auch Chem. Zbl. **1937 II**, 3587. — *C. W. Carstens* und *K. Kristoffersen*, Neues Jb. Mineral., Geol. Paläont., Beil.-Bd. (Abh.) Abt. A **62**, 163 (1931); s. auch Chem. Zbl. **1931 I**, 2529. — *J. H. Whiteley* und *A. F. Hallimond*, J. Iron Steel Inst. **99**, 199 (1919); s. auch Chem. Zbl. **1920 IV**, 743 (Referent: *K. Dornhecker*). — *E. Tacconi*, ref. in Chem. Zbl. **1915 I**, 396.

⁴ Z. angew. Chem. **43**, 98 (1930).

⁵ Berg- u. hüttenmänn. Mh. **93**, 87 (1948).

möglich ist. So werden z. B. nach (I) bei 500° und einer Einwaage von 1 g MnO nach 1 Std. 23% des vorhandenen Mangans in MnCl₂ übergeführt, nach (II) dagegen bei 500° und zweistündiger Dauer 58%. Ein Vergleich der Meßergebnisse kann nicht durchgeführt werden, da im ersten Falle Angaben über die Gasgeschwindigkeit (Chlorüberschuß), Korngröße und Lagerung des Materials fehlen, im zweiten Falle diejenigen über Mn-Gehalt der Ausgangssubstanzen, Korngröße und Lagerung des Materials und schließlich über die Einwaage. Überdies kann man von einer Chlorierung des MnO nur im weiteren Sinne sprechen, da sich dieses bei höheren Temperaturen in höhere Mn-Oxyde umwandelt⁶. Diese höheren Mn-Oxyde sind nach (II) etwas schwerer chlorierbar als MnO, während MnCO₃ sich leichter als MnO in MnCl₂ umwandeln läßt.

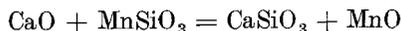
Zusammenfassend kann man sagen, daß — unter entsprechenden Bedingungen — die verschiedenen Mn-Oxyde schon bei relativ tiefen Temperaturen durch Chlor in MnCl₂ übergeführt werden können.

Dagegen fehlen bisher *quantitative Angaben für die Einwirkung von Chlor auf silikatische Mn-Verbindungen*. *Wasmuht*⁷ hat nur die Gewichtszunahmen von Rhodonit und Tephroit im Chlorstrom zwischen 200 und 550° bzw. 200 und 400° bestimmt (Einwaage 1 g, Einwirkungsdauer 1 Std.) und daraus geschlossen, daß Rhodonit bis 550° praktisch nicht angegriffen wird, während bei Tephroit ab 350° ein geringer Angriff zu beobachten ist. Versuche bei höheren Temperaturen wurden nicht ausgeführt.

Die Aufgabe der vorliegenden Arbeit bestand darin, den Angriff von Chlorgas auf die beiden oben genannten Mn-Silikate bei höheren Temperaturen als 500° zu untersuchen.

I. Die Chlorierung von Rhodonit (MnSiO₃).

1. Über das *Verhalten von Rhodonit beim Erhitzen* liegen folgende Angaben vor. *E. Voos*⁸ fand, daß synthetisches MnSiO₃ sich bei Gegenwart von geringen Mengen Sauerstoff (also z. B. beim Erhitzen im Wasserstrahlvak.) schon bei 350° unter Bildung von Mn₂O₃ zu zersetzen beginnt und daß oberhalb von 850° Mn₃O₄ (Mn₂^{II}[Mn^{IV}O₄]) entsteht. Untergeordnet ist also auch mit der Chlorierung oxydischer Phasen zu rechnen. — *J. A. Hedvall*⁹ hat bereits im Jahre 1925 auf die Umsetzung von Erdalkalioxyden mit natürlichem Rhodonit in fester Phase hingewiesen (mit CaO bei 565°, mit SrO bei 465° und mit BaO bei 355°) und als schematischen Reaktionsverlauf zunächst die Gleichung



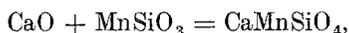
⁶ *R. Wasmuht*, loc. cit. S. 100.

⁷ *R. Wasmuht*, loc. cit. S. 126.

⁸ *Z. anorg. allg. Chem.* **222**, 212 (1935).

⁹ Ref. in *Chem. Zbl.* **1925 II**, 1946.

aufgestellt. In einer neueren Arbeit¹⁰ zieht er auf Grund experimenteller Befunde bis 800° die Reaktion



also die Bildung von Orthosilikat, vor; die bei 900° auftretenden beachtlichen Mengen MnO sind auf Zersetzung des Orthosilikates zurückzuführen. Da natürlicher Rhodonit stets mit Calciumkarbonat verunreinigt ist, sind auch bei unseren Versuchen Umsetzungen dieser Art zu erwarten. Einen Hinweis dafür liefert folgender von uns durchgeführter qualitativer Versuch: Beim Erhitzen von Rhodonitpulver in O₂-freier Atmosphäre (in nach Meyer und Ronge¹¹ gereinigtem N₂) bräunt sich bereits bei 500° das vordem hellrosa gefärbte Pulver irreversibel.

2. Die Strukturformel von Rhodonit kann bis heute noch nicht mit voller Sicherheit angegeben werden¹². Während man lange Zeit das Mineral zu der Klasse der Pyroxene (SiO₃-Ketten) zählte, neigt man heute auf Grund der Ähnlichkeit mit Wollastonit (CaSiO₃) dazu, eher eine inselartige Struktur der Anionen, also Systeme aus diskreten Ringen mit drei oder sechs Si-Atomen anzunehmen¹³. Für Inselstrukturen im Vergleich zur unendlichen Kette wäre wohl eine leichtere Angreifbarkeit zu erwarten, insbesondere wenn der Angriff über eine primäre Oxyd-bildung verläuft.

Experimentelles.

Natürlich vorkommender Rhodonit wurde uns vom Mineralogisch-petrographischen Institut der Universität Wien freundlicherweise zur Verfügung gestellt¹⁴. Der Fundort ist Långban in Schweden.

Wir haben daraus besonders reine Stücke ausgewählt, das Material in einer Achatmühle gemahlen und über ein DIN-40-Sieb (Korngröße < 0,15 mm) gesiebt. Die Analyse¹⁵ ergab:

	Gef.	Ber. für MnSiO ₃
SiO ₂	40,30	45,85 Gew.-%
MnO	35,68	54,15 „
Fe ₂ O ₃ . . .	4,00	— „

An Verunreinigungen lagen ferner Ca- und Mg-Karbonat vor.

¹⁰ J. A. Hedvall u. a., Z. anorg. allg. Chem. **248**, 229 (1941).

¹¹ F. R. Meyer und G. Ronge, Angew. Chem. **52**, 637 (1939).

¹² H. Strunz, Mineralogische Tabellen, 2. Aufl., S. 195f. Leipzig. 1949.

¹³ Herr Pd. Dr. F. Raaz, Mineral.-petrograph. Inst., und Herr Pd. Dr. J. Zemmann, Mineralog. Inst., beide Universität Wien, gaben uns in freundlicher Weise Gelegenheit zu einer Diskussion bezüglich der Struktur von Rhodonit.

¹⁴ Hierfür sprechen wir Herrn Prof. Dr. H. Leitmeier auch an dieser Stelle unseren verbindlichsten Dank aus.

¹⁵ Bezüglich der verwendeten Analysenmethoden siehe H. Schurk und N. Konopik, Österr. Chemiker-Ztg. **51**, 63 (1950).

Chlorierbedingungen. Die verwendete Apparatur war dieselbe wie bei den später ausgeführten Schlackenchlorierungen und wird dort beschrieben². Untersucht wurde im Temperaturbereich von 500 bis 900° in Abständen von je 100°. Alle Einwaagen betragen 0,25 g. Die Chlorierungsdauer wurde auf 2 Stdn. und der Chlorstrom auf 100 Blasen/Min. festgelegt. Das Chlorgas wurde einer Bombe ohne weitere Reinigung entnommen und über H₂SO₄ getrocknet.

Zur Feststellung des *Chlorierungsgrades* wurden bestimmt:

a) Die Gewichtsveränderung der *Einwaage* nach der Chlorierung (Wägen unter Luftsabschluß).

b) Der Mn-Gehalt (nach dem Wismutatverfahren¹⁵) des wäßrigen Auszuges aus der chlorierten Einwaage; er liefert den Mn-Anteil im nicht verflüchtigten MnCl₂.

c) Mn-Gehalt des extrahierten Rückstandes der Einwaage (Aufschluß mit HF, Titration wie unter b); er liefert die Menge des nicht chlorierten Mangans.

d) Chlorionengehalt des wäßr. Auszuges (Titration mit AgNO₃-Lösung und Dichlorfluorescein als Indikator¹⁶) zur Bestimmung der Gesamtchlorierung, die auch andere Metalle außer Mn ergreift.

Die Veränderungen der festen Phase durch die fortschreitende Chlorierung wurden visuell und mikroskopisch verfolgt.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 und 2 enthalten. Tabelle 1 gibt die Mn-Bilanz, Tabelle 2 die Chlorbilanz wieder.

Tabelle 1.

T (° C)	Gewichts- veränderung in % Einwaage	Mn im Wasserauszug Gew.-%	Mn im Rückstand Gew.-%	Gesamtes chlor. Mn Gew.-%	Differenz	Mn verfl. Gew.-%
500	+ 1,02	1,63	97,5	2,5	} 19,4 29,9 22,0 14,8	0,87
600	+ 3,83	10,9	78,1	21,9		11,0
700	+ 11,64	39,2	48,2	51,8		12,6
800	+ 16,29	60,0	26,2	73,8		13,8
900	— 12,67	23,5	11,4	88,6		65,1

Tabelle 2.

T (° C)	Cl ⁻ im Wasserauszug mg	Cl ⁻ für Mn ²⁺ im Wasserauszug mg	Cl ⁻ nicht an Mn gebunden mg	Differenz
500	23,2	1,4	21,8	} 1,2 5,3 6,6 1,7
600	32,7	9,7	23,0	
700	63,3	35,0	28,3	
800	88,5	53,6	34,9	
900	57,5	20,9	36,6	

¹⁶ K. Fajans und O. Hassel, Z. Elektrochem. 29, 495 (1923). — Siehe auch N. Konopik und R. Fiala, Österr. Chemiker-Ztg. 50, 12 (1949).

Erläuterungen zu den Tabellen. Alle Angaben von Tabelle 1 in Gewichtsprozent Mn beziehen sich auf die jeweils in der Einwaage von 250 mg enthaltenen 69,7 mg Mn = 100%. Die Zahlenwerte in Tabelle 2 sind in Milligrammen ausgedrückt.

Aus Tabelle 1 ist zu ersehen:

Kolonne 2: Die Gewichtszunahme bis 800° ist vorzüglich auf Bildung von $MnCl_2$ — vermutlich aus Oxyden — zurückzuführen (siehe Ergebnisse), wobei 1 Sauerstoff (16) durch 2 Cl (71) ersetzt wird. Die Chlorierung der Begleitstoffe, SiO_2 wird ja nicht angegriffen, fällt nicht so sehr ins Gewicht: 1 CO_3 (60) gegen 2 Cl (71), ebenso nicht die bei diesen Temperaturen noch geringe Verdampfung von $MnCl_2$. Soweit $FeCl_3$ (Sdp. 319° C) entsteht, dampft dies schon bei den tiefsten Temp. ab¹⁷. Die starke Gewichtsabnahme bei 900° dagegen ist auf die starke Zunahme der Verflüchtigung von $MnCl_2$ (Sdp. 1190° C) zurückzuführen.

Kolonne 3: Der Mn-Gehalt der wäßr. Phase nimmt zunächst mit steigender Temp. zu. Die starke Abnahme bei 900° ist wiederum auf das bei dieser Temp. in großem Umfange einsetzende Verdampfen von $MnCl_2$ zurückzuführen.

Kolonne 4 und 5: Der Mn-Gehalt im Rückstand nimmt mit steigender Temp. laufend ab, die Bildung von $MnCl_2$ zu.

Kolonne 6: Betrachtet man die Steigerung der $MnCl_2$ -Bildung von 100 zu 100°, so ist der größte Zuwachs zwischen 600 und 700° zu verzeichnen.

Kolonne 7: Während die verflüchtigten Mengen — vermutlich wegen mechanischer Behinderung sowie nicht genügender Chlorierdauer — zwischen 600 und 800° ungefähr konstant bleiben, werden bei 900° schon 65,1 Gew.-% Mn, das sind 73,5% des gesamten chlorierten Mangans, verdampft.

Aus Tabelle 2 ist zu ersehen:

Kolonne 2: Die im Wasserauszug gefundenen Chlormengen verteilen sich auf entstandenes, aber noch nicht verdampftes $MnCl_2$, sowie $CaCl_2$ und $MgCl_2$ (durch Chlorieren der Karbonatverunreinigung gebildet). Der Chlorgehalt des verflüchtigten $MnCl_2$ ist dabei natürlich nicht erfaßt, ebenso nicht der von $FeCl_3$.

Kolonne 3: Enthält den Anteil Chlor, der auf das im wäßr. Auszug befindliche Mn entfällt.

Kolonne 4 und 5: Sagen etwas über die Chlorierung der übrigen Bestandteile aus. Wie man sieht, werden hierfür mit steigender Temp. steigende Mengen an Chlor verbraucht, wobei zwischen 800 und 900° — kenntlich an der nur mehr geringen Zunahme — offenbar Sättigung erreicht wird.

Abb. 1 (ausgezogene Kurven) gibt die wichtigsten Daten von Tabelle 1 graphisch wieder.

Ergebnisse der Chlorierung: Das von Säuren nicht angreifbare, silikatisch gebundene Mn im Rhodonit wird bei steigender Temperatur in immer größerem Prozentsatz in wasserlösliches $MnCl_2$ verwandelt, das zum Teil verdampft und sich an den kälteren Stellen der Apparatur in praktisch weißen Kristallen wieder niederschlägt. Da das hellrosa gefärbte Rhodonitpulver im Laufe der Chlorierung braun wird, sind folgende Möglichkeiten der Umsetzung in Betracht zu ziehen:

a) Primäre Bildung von Mn-Oxyden; diese werden sekundär durch

¹⁷ R. Wasmuht, loc. cit. S. 99.

Chlor gespalten; der dabei freiwerdende Sauerstoff setzt sich mit weiterem Silikat zu Oxyd (Mn_2O_3) um.

b) Entstehung von Orthosilikaten nach Punkt 2 des vorigen Abschnittes, von denen wegen der Inselstruktur der SiO_4^{4-} -Ionen eine geringere Resistenz gegenüber Chlor zu vermuten ist (siehe II). Da der verwendete Chlorstrom aus apparativen Gründen nicht sauerstoff-

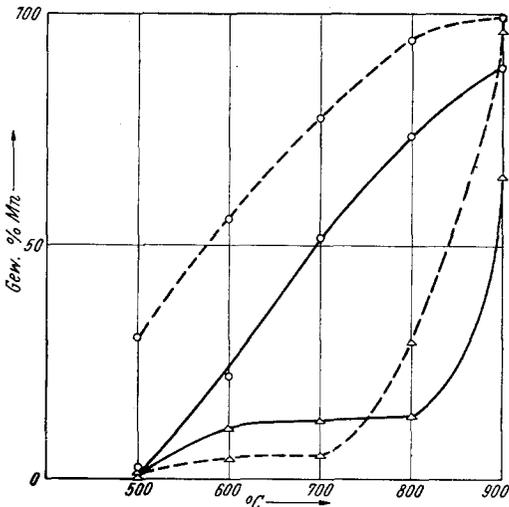


Abb. 1. Angriff von Chlor auf Rhodochrosit (—) und Tephroit (-----) in Abhängigkeit von der Temperatur. ○ Gesamtes chloriertes Mangan Gew.-%, △ verdampftes Mangan Gew.-%

frei zur Anwendung kommen konnte, ist wahrscheinlich mit einer Überlagerung von a und b zu rechnen.

Die Versuchsserie zeigt also, daß Rhodochrosit sich bei höheren Temperaturen mit Chlorgas ohne weiteres aufschließen läßt. Durch Temperatursteigerung oder durch Anwendung längerer Chlorierzeiten sowie bei beweglicher Lagerung des zu chlorierenden Materials kann man zweifellos noch höhere, wenn nicht überhaupt quantitative Ausbeuten erzielen. —

II. Chlorierung von Tephroit (Mn_2SiO_4).

Die Struktur von Tephroit ist erst kürzlich ermittelt worden¹⁸. Das Mineral gehört demnach — wie aus der Zusammensetzung zu erwarten — zu der Olivingruppe, das heißt im Kristallverband liegen inselartige SiO_4^{4-} -Ionen vor, die allseitig von Mn^{2+} -Ionen umgeben sind. Die Löslichkeit von Tephroit in Säuren geht auf diesen Aufbau zurück. Auch gegen Chlor war eine geringere Beständigkeit als bei Rhodochrosit zu erwarten, was von *Wasmuht* qualitativ bereits festgestellt wurde¹⁹.

Experimentelles.

Der zur Verfügung stehende Tephroit²⁰ aus Franklin Furnace, New

¹⁸ H. O' Daniel und L. Tscheischwili, Z. Kristallogr. **105**, 273 (1944); s. auch Chem. Abstr. **39**, 5148⁶ (1945).

¹⁹ R. Wasmuht, loc. cit. S. 126.

²⁰ Die liebenswürdige Überlassung verdanken wir Herrn Hofrat Prof. Dr. H. Michel, Vorstand der Mineralog. Abt. des Naturhistorischen Museums.

Jersey, USA., war zusammen mit Zinkit und Franklinit in Calcit eingebettet und daher mit folgenden Verbindungen verunreinigt: ZnO , $(\text{Fe}, \text{Mn}, \text{Zn}) (\text{FeO}_2)_2$, CaCO_3 .

Nach Zerkleinerung wurden auf Grund der verschiedenen Farben der Mineralien die rötlichbraunen Tephroitkristalle ausgesucht; besonders sorgfältig wurde auf Trennung von Franklinit geachtet, der Mn in oxydischer Form enthält. Die ausgesuchten Kristalle wurden unter dem Mikroskop überprüft, dann feinvermahlen und über ein DIN-40-Sieb gesiebt. Die Analyse ergab:

SiO_2 18,08 (theoretisch für Mn_2SiO_4 : 29,75) Gew.-%
 MnO 40,68 („ „ „ „ 70,25) „ „

Verunreinigt war das Pulver vor allem durch Zinkit und in geringem Maße durch Calcit und Eisen.

Die Chlorierbedingungen waren dieselben wie bei Rhodonit (siehe S. 730). Die erhaltenen Werte sind in Tabelle 3 und Abb. 1 (strichliert) eingetragen.

Tabelle 3.

T (° C)	Gewichts- veränderung in % Einwaage	Mn im Wasserauszug Gew.-%	Mn im Rückstand Gew.-%	Gesamtes chlor. Mn Gew.-%	Verfl. Mn Gew.-%
500	— 3,2	28,8	69,8	30,2	1,4
600	— 7,6	51,8	44,1	55,9	4,1
700	— 9,4	72,5	22,3	77,7	5,2
800	— 20,7	65,2	5,5	94,6	29,4
900	— 68,4	2,7	0,8	99,2	96,5

Aus Tabelle 3 ist zu ersehen:

Kolonne 2: Es erfolgt im Gegensatz zu Rhodonit eine stetige Gewichtsabnahme. Neben dem Ersatz von Sauerstoff durch Chlor und der Verflüchtigung von gebildetem MnCl_2 ist nämlich auch die Chlorierung von ZnO (Hauptverunreinigung) und von CaCO_3 , sowie das teilweise Verdampfen von ZnCl_2 (Sdp. 732°C) zu berücksichtigen. Das starke Einsetzen der Verflüchtigung von MnCl_2 zwischen 800 und 900° ist auch hier gut ersichtlich.

Alle anderen Kolonnen sind, abgesehen von den Zahlenwerten, mit denen von Tabelle 1 vergleichbar. Der größte Zuwachs an gebildetem MnCl_2 ist schon zwischen 500 und 600° zu verzeichnen. Dagegen steigt wie bei Rhodonit die Verflüchtigung bei 900° sprunghaft an²¹.

Ergebnisse der Chlorierung: Die Erwartungen hinsichtlich der leichteren Angreifbarkeit von Tephroit durch Chlor wurden voll bestätigt. Auch bei den Versuchen mit Tephroit färbt sich im Verlaufe der Chlorierung das zu Anfang hellbraunrosa gefärbte Pulver dunkel. Die mikroskopische Untersuchung des Rückstandes nach der Chlorierung bei 500° zeigte das Vorliegen weißer, bräunlicher und schwarz gefärbter Teilchen. Im

²¹ Über die Verflüchtigung von MnCl_2 im Chlorstrom siehe N. Konopik und H. Schurk, Mh. Chem. 82 (1951).

Verläufe der Chlorierungen bei höheren Temperaturen nahm die Zahl der letzteren beständig ab, um bei 900° praktisch Null zu werden. — Auch beim Tephroit dürfte daher die chlorierende Spaltung über intermediär gebildete Mn-Oxyde erfolgen.

Zusammenfassung.

Die beiden Mangansilikate Rhodonit (MnSiO_3) und Tephroit (Mn_2SiO_4) lassen sich durch Chlorgas bei höheren Temperaturen (500 bis 900°) weitgehend bzw. quantitativ in wasserlösliches MnCl_2 überführen, das entsprechend seinem Sättigungsdruck verdampft. Tephroit ist im Einklang mit seiner Struktur leichter angreifbar als Rhodonit.