

Über die Verflüchtigung von MnCl_2 im Chlorstrom.

Von

N. Konopik und H. Schurk.

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

Mit 2 Abbildungen.

(Eingelangt am 23. Mai 1951. Vorgelegt in der Sitzung am 7. Juni 1951.)

Problemstellung.

Für die quantitative Abtrennung von gebildetem MnCl_2 — sei es beim Aufschluß von Mn-Silikaten mit Chlorgas¹, sei es bei der Chlorierung Mn-haltiger Schlacken² — war es notwendig, Kenntnis über die Flüchtigkeit von MnCl_2 im Chlorstrom bei höheren Temperaturen zu haben. *R. Wasmuht*³ gibt an, daß bei der Chlorierung von MnO die Sublimation von gebildetem MnCl_2 bei 400° C beginne. Eigene Chlorierungsversuche an Mn-Silikaten bestätigen diesen Befund erst ab 500° C; wirksame Verflüchtigung tritt bei etwa 800° C ein⁴. Weitere Angaben konnten in der uns zur Verfügung stehenden Literatur nicht gefunden werden.

Den Dampfdruck von wasserfreiem MnCl_2 in inerte Gasphase (N_2) hat *C. G. Maier*⁵ mittels der statischen Methode bestimmt. Da das Original nur schwer zugänglich ist, sind in Tabelle I einige Werte wiedergegeben. Bei den höchsten Temperaturen waren Spuren von freiem

Tabelle I. Dampfdruck von flüssigem MnCl_2 (Schmp. 650° C) nach *C. G. Maier*.

Temperatur °C	785,4	882,1	934,0	1017,4	1096,0	1149,0	1190,4
Dampfdruck Atm.	0,01	0,05	0,10	0,25	0,50	0,75	1,0

¹ *N. Konopik* und *H. Schurk*, Mh. Chem. 82, 727 (1951).

² Wird in Österr. Chemiker-Ztg. veröffentlicht.

³ *R. Wasmuht*, Z. angew. Chem. 43, 98 (1930).

⁴ *N. Konopik* und *H. Schurk*, l. c. S. 731, 733.

⁵ *C. G. Maier*, Vapor Pressures of the Common Metallic Chlorides and a Static Method for High Temperatures. Techn. Paper 360, Bur. of Mines, Washington 1925.

Chlor festzustellen, was nach *Maier* auf geringe thermische Dissoziation zurückzuführen ist. Für Temperaturen $< 700^\circ\text{C}$ ist der Dampfdruck von MnCl_2 verschwindend. Die Werte von *Maier* entsprechen in erster Näherung der *Troutonschen* Regel ($T_S = 1464^\circ\text{K}$; $L_S \approx 30000$; $L_S/T_S \approx 20,5$).

Unsere Versuche galten speziell den Fragen, ob MnCl_2 im Chlorstrom — vielleicht auf dem Umweg über unbeständige höhere flüchtige Chloride — stärker verflüchtigt wird als dem von *Maier* bestimmten Dampfdruck entspricht und welches die optimalen Bedingungen für eine praktisch quantitative Verflüchtigung sind.

Experimentelles.

Die Grundlage für die geplanten Versuche bildete die Herstellung von *reinstem, wasserfreiem* MnCl_2 . Wasserhaltiges MnCl_2 wird nämlich bei höheren Temperaturen durch das freiwerdende Wasser primär in HCl und Mn -Oxyde zerlegt; diese werden durch Chlor neuerdings chloriert und verflüchtigt. Man erhält also neben der rein physikalischen Verflüchtigung chemische Reaktionen.

Die Entwässerung von $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ bot zunächst einige Schwierigkeiten.

Zur Herstellung von wasserfreiem MnCl_2 wurde schließlich mit konz. HCl befeuchtetes $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (p. a., Präparat von *Riedel-De Haen*, Berlin) in die Chlorierapparatur⁶ eingebracht, wo längere Zeit sorgfältig getrocknetes HCl (aus $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{H}_2\text{SO}_4$) darüber geleitet wurde; sodann wurde das Präparat rasch bis eben über den Schmelzpunkt erhitzt und im HCl -Strom erkalten gelassen.

Die erhaltenen geschmolzenen Produkte konnten trotz ihrer relativ großen Beständigkeit gegenüber Feuchtigkeit nicht längere Zeit aufbewahrt werden und wurden daher vor jeder Versuchsreihe frisch hergestellt. Der Erfolg der Entwässerung wurde jedesmal analytisch⁷ überprüft (Mn -Gehalt berechnet für MnCl_2 : 43,64 Gew.-%; für $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$: 27,75 Gew.-%). Daß tatsächlich alles Wasser entfernt worden war, konnte überdies dadurch bestätigt werden, daß das Präparat beim Erhitzen im Chlorstrom oberhalb von 300°C seine rosenrote Farbe⁸ beibehielt und nicht durch Bildung von Oxyden oberflächlich geschwärzt wurde. Gleichzeitig zeigte dieser Versuch auch, daß der verwendete Chlorstrom praktisch keinen Sauerstoff enthielt.

⁶ Verwendet wurde das dem Elektroofen entnommene Quarzrohr. Über den Aufbau der Chlorierapparatur siehe Anm. 2.

⁷ Bezüglich der verwendeten Analysenmethoden siehe *H. Schurk* und *N. Konopik*, Österr. Chemiker-Ztg. **51**, 63 (1950). — *K. Fajans* und *O. Hassel*, Z. Elektrochem. **29**, 495 (1923). — *N. Konopik* und *R. Fiala*, Österr. Chemiker-Ztg. **50**, 12 (1949).

⁸ Geschmolzenes MnCl_2 ist rosenrot; weiß erscheint es nur bei genügend feiner Verteilung (siehe Anm. 1, S. 731).

I. Verflüchtigungsmechanismus.

Die Berechnung der Partialdrucke von MnCl_2 nach dem Mitführungsprinzip im strömenden Chlorgas ergab *kleinere* Dampfdrucke als die von *Maier*, l. c., in N_2 statisch gefundenen; das heißt, bei der Mitführung wurde keine Sättigung erreicht. *Beispiel*: Bei 785°C wurden 0,0360 g, das sind 0,000286 Mol MnCl_2 verflüchtigt (Versuchsdauer 2 Stdn.; Chlorstrom 80 Blasen/Min.; siehe Abb. 1); die dazu benötigte Chlormenge betrug 3,84 g (siehe Tabelle 6), das sind 0,054 Mol. Mit⁹

$$p_i/p_s = (p - p_s)/p_s = n/n'$$

erhält man, wenn p_i den Partialdruck des indifferenten Gases, p_s den gesuchten Partialdruck und p den Gesamtdruck bedeuten und n bzw. n' die Molzahlen des indifferenten Gases bzw. der verdampfenden Substanz sind,

$$(1 - p_s)/p_s = 0,054/0,00028,$$

$$p_s \approx 0,005 \text{ [Atm.]}$$

einen Partialdruck von 0,005 Atm. für MnCl_2 , während der entsprechende Partialsättigungsdruck in N_2 0,01 Atm. beträgt.

Die schon weit unterhalb seines Siedepunktes merkbar werdende Verflüchtigung von MnCl_2 ist somit nur auf die *normale Mitführung im Chlorstrom* zurückzuführen; und zwar verflüchtigte sich bei unseren Versuchsbedingungen MnCl_2 etwa unter Einstellung seines halben Sättigungsdruckes.

Es ist vielleicht nützlich, darauf hinzuweisen, daß bei Stoffen, die der *Troutonschen* Regel folgen, nach einer elementaren Rechnung die Temperatur, bei der $p = 10^{-2}$ Atm. beträgt ($T_{0,01}$ in $^\circ\text{K}$), rund zwei Drittel der Siedetemperatur T_S ist. Entsprechend vergrößern sich die Temperaturbereiche merklicher Flüchtigkeit: $T_S - T_{0,01}$ proportional der Siedetemperatur (in $^\circ\text{K}$), etwa nach folgender Tabelle 2:

Tabelle 2.

Sdp T_S		$T_{0,01}$ $^\circ\text{K}$	Verflüchtigungsbereich: $T_S - T_{0,01}$
$^\circ\text{C}$	$^\circ\text{K}$		
— 100	173	113	60
	0	178	95
+ 100	373	244	129
+ 200	473	309	164
+ 500	773	505	268
+ 1000	1273	831	442
+ 1500	1773	1158	615
+ 2000	2273	1485	788

⁹ *A. Eucken*, Grundriß der physikalischen Chemie, 4. Aufl., S. 165. Leipzig, 1934.

II. Optimale Bedingungen für die Verflüchtigung.

Zu untersuchen war die Flüchtigkeit von MnCl_2 im Chlorstrom bei

- a) *verschiedenen Temperaturen,*
- b) *verschiedener Versuchsdauer* und — damit im Zusammenhang — bei *verschiedener Einwaage,*
- c) *verschiedener Gasgeschwindigkeit des Chlorstromes.*

Zur experimentellen Durchführung mußten aber zusätzlich folgende Punkte erfüllt sein:

α) *Völliges Konstanthalten der* unter a und c angeführten *Versuchsbedingungen.*

β) *Wirksamer Ausschluß von Luftfeuchtigkeit* bei allen Operationen.

γ) *Wirksamer Ausschluß von Sauerstoff.*

Während α sich leicht einstellen ließ, konnte β nur durch Herstellung des weniger hygroskopischen geschmolzenen MnCl_2 sowie durch Ausführung sämtlicher Vor- und Nachbehandlungen im scharf getrockneten N_2 -Strom erfüllt werden. Bedingung γ verursachte anfangs einige Schwierigkeiten, ließ sich aber schließlich bei Verwendung von O_2 -freiem¹⁰ N_2 einwandfrei einhalten.

Nach beendeter Verflüchtigung wurde bei allen Versuchen das Schiffchen samt Inhalt im Wägerohr unter Luftabschluß gewogen und dann das verbliebene MnCl_2 auf Mn^{2+} und Cl^- analysiert⁷. Die Übereinstimmung zwischen den Auswaagen einerseits und der Summe ($\text{Mn}^{2+} + \text{Cl}^-$) andererseits war sehr gut und gleichzeitig ein Beweis für die Genauigkeit der Analysenmethoden.

Ergebnisse.

1. *Einfluß der Temperatur.* Die Verflüchtigung von MnCl_2 im Chlorstrom wurde bei Temperaturen von 500 bis 900°, in Abständen von je 100° mit Einwaagen von jeweils 0,05 g untersucht. Die Versuchsdauer betrug bei einer Blasenzahl von 80 Blasen/Min. 2 Std. In Tabelle 3 und Abb. 1 (ausgezogene Kurve) sind die Ergebnisse enthalten. Wie man sieht, setzt auch bei reinem MnCl_2 *wirksame Verflüchtigung erst zwischen 700 und 800° ein*¹¹.

2. *Einfluß der Versuchsdauer (Einwaage).* Bei einer Steigerung der Versuchsdauer um das Dreifache (6 Std.) unter sonst gleichen Bedingungen wie in 1 konnte bei Temperaturen < 700° nur eine geringe Vergrößerung der Verflüchtigung erzielt werden. Bei 700° selbst wird der Verflüchtigungsgrad auf etwas mehr als das Doppelte erhöht, während

¹⁰ F. R. Meyer und G. Ronge, Angew. Chem. **52**, 637 (1939).

¹¹ N. Konopik und H. Schurk, l. c., Abb. 1.

der Effekt bei 800° infolge der bei dieser Temperatur an sich schon großen Ausbeute wieder kleiner ist. Die Ergebnisse sind ebenfalls in Tabelle 3 und Abb. 1 (strichliert) eingetragen.

Versuche mit 4stündiger Dauer bei 800° und 12stündiger Dauer bei 700° zeigen, daß für eine völlige Verflüchtigung mit tragbaren Zeiten in erster Linie die Temperatur maßgebend ist. Tabelle 4

Tabelle 3.

Temperatur °C	Versuchsdauer 2 Stdn. Gew.-% $MnCl_2$ verfl.	Versuchsdauer 6 Stdn. Gew.-% $MnCl_2$ verfl.
500	0,00	0,59
600	10,00	11,67
700	19,99	48,35
800	82,55	100,00
900	100,00	—

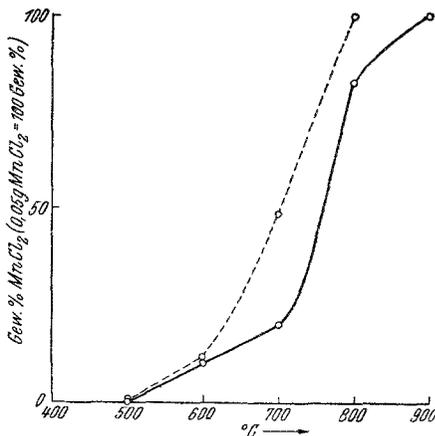


Abb. 1. Verflüchtigung von $MnCl_2$ im Chlorstrom in Abhängigkeit von der Temperatur. Ausgezogene Kurve: Versuchsdauer 2 Stdn. Strichlierte Kurve: Versuchsdauer 6 Stdn.

gibt die für die gewählte Einwaage (0,05 g $MnCl_2$) für 100%ige Verflüchtigung benötigte Zeit in Abhängigkeit von der Temperatur an. Für 1000° wäre demnach durch Extrapolation für quantitative Verflüchtigung eine Versuchsdauer von nur 1 Std. zu erwarten.

Tabelle 4.

Temperatur °C	700	800	900
Versuchsdauer für völlige Verflüchtigung von 0,05 g fl. $MnCl_2$ [Stdn.]	12	4	2

Bei einer gegebenen Temperatur (siehe Tabelle 5 und Abb. 2) herrscht lineare Beziehung zwischen Ausbeute und Versuchsdauer:

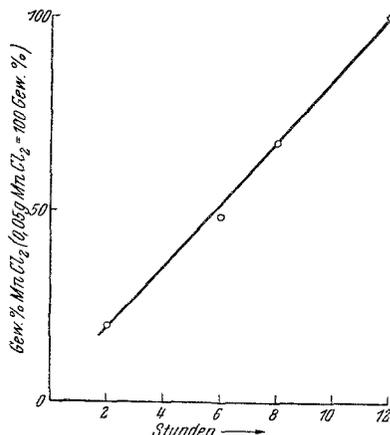


Abb. 2. Einfluß der Versuchsdauer auf die Verflüchtigung von fl. $MnCl_2$ bei $700^\circ C$.

Tabelle 5. Verflüchtigung von fl. $MnCl_2$ bei $700^\circ C$.

Versuchsdauer [Stdn.]	2	6	8	12
Gew.-% $MnCl_2$ verfl.	19,99	48,35	67,48	100,00

Diese Befunde gelten natürlich nur für die von uns in allen Fällen gewählte Einwaage von 0,05 g MnCl_2 ; erhöht (verringert) man sie, so sind unter sonst gleichen Bedingungen entsprechend längere (kürzere) Zeiten notwendig, um dieselben Verflüchtigungsausbeuten zu erhalten.

Von der *Oberflächenbeschaffenheit* des Gutes wird bei reinem MnCl_2 die Verflüchtigung von 650° (Schmp.) an nicht abhängen; doch variiert die wirksame Oberfläche mit der Einwaage.

3. *Einfluß der Strömungsgeschwindigkeit des Gases*. Da bekanntlich die Geschwindigkeit von Gasströmen Reaktionen maßgeblich beeinflussen kann, wurde die Verflüchtigung von MnCl_2 auch in Abhängigkeit von der Geschwindigkeit des Chlorstromes untersucht. Zunächst wurde festgestellt, daß die zur Verfügung stehende Chlormenge bei unseren Bedingungen eine lineare Funktion der Blasenanzahl/Min. ist (Tabelle 6).

Tabelle 6.

Blasenanzahl/Min.	50	60	80	100	120
Chlormenge g/Std.	1,15	1,44	1,92	2,30	2,76

Nun wurde bei 700° mit 50%iger Veränderung der Blasengeschwindigkeit nach oben und unten und mit Einwaagen von 0,05 g MnCl_2 2stündig verdampft. Tabelle 7 zeigt die Ergebnisse. Man sieht deutlich, daß selbst eine erhebliche Variation der Strömungsgeschwindigkeit nur einen sehr geringen Einfluß auf die Ausbeute hat. Auch dieser Befund steht im Einklang mit der Tatsache, daß Chlor bei der Verflüchtigung von MnCl_2 nur als Trägergas wirkt und keine Zwischenverbindungen mit MnCl_2 eingeht.

Tabelle 7.

Blasenanzahl/Min.	40	80	120
Gew.-% MnCl_2 bei 700° verl.	18,08	19,99	22,10

Abschließend läßt sich sagen, daß nur die Punkte 1 und 2 für die quantitative Verflüchtigung von MnCl_2 im Chlorstrom maßgebend sind und daß das Temperaturoptimum etwa um 800° liegt.

Die *Kondensationstemperaturen* des verdampften MnCl_2 bewegen sich zwischen 520 und 630° . Ähnliche Temperaturen wurden auch bei der Schlackenchlorierung gefunden².

Zusammenfassung.

Die Verflüchtigung von MnCl_2 im Chlorstrom unterhalb seines Siedepunktes ist auf normale Mitführung zurückzuführen. Anzeichen für intermediäre Bildung eines höheren Chlorides liegen nicht vor. — Die Abhängigkeit der Verflüchtigung von der Temperatur, Versuchsdauer sowie Strömungsgeschwindigkeit des Gases wurde untersucht.

Herrn Prof. L. Ebert danken wir für wertvolle Aussprachen.