

Untersuchung der Aussalz- bzw. Dehydratationswirkung des Kaliumhydroxids auf Kalium-eisen(II)-cyanidlösungen

Von

Antonia Zaprjanowa, D. Trendafelov und M. Semerdschiewa

Lehrstuhl für anorganische und analytische Chemie
der Pharmazeutischen Fakultät, Sofia (Bulgarien)

Mit 4 Abbildungen

(Eingegangen am 13. April 1971)

Investigation of the Salting Out and Dehydration Effect of Potassium Hydroxide upon Solutions of $K_4Fe(CN)_6$

The system $K_4Fe(CN)_6/KOH/H_2O$ was investigated by means of physico-chemical analysis. It was shown that at 30° and 40° C KOH has a strong salting out effect upon the solutions of $K_4Fe(CN)_6$, but the equilibrium solid phase is not dehydrated and remains $K_4Fe(CN)_6 \cdot 3 H_2O$. In the isotherm at 60° C the solid phase remains $K_4Fe(CN)_6 \cdot 3 H_2O$ up to a concentration of 15% KOH. Beyond this concentration dehydration occurs and the solid phase represents $K_4Fe(CN)_6$. It was found that $H_4Fe(CN)_6$ acid (in small concentrations) increases the solubility of $K_4Fe(CN)_6$.

Mittels physikalisch-chemischer Analyse wurde das System $K_4Fe(CN)_6/KOH/H_2O$ untersucht. Es wurde gezeigt, daß bei 30° bzw. 40° C KOH stark aussalzend auf die Kaliumeisen(II)-cyanidlösungen wirkt, wobei die feste Gleichgewichtsphase nicht dehydratisiert wird, sondern als $K_4Fe(CN)_6 \cdot 3 H_2O$ erhalten bleibt. In der Isotherme bei 60° C bleibt die feste Phase — bis zur KOH-Konzentration 15% — $K_4Fe(CN)_6 \cdot 3 H_2O$. Über diese Konzentration hinaus tritt Entwässerung ein und die feste Phase stellt $K_4Fe(CN)_6$ dar. Es wurde festgestellt, daß die Eisen(II)-cyanwasserstoffsäure (in kleinen Konzentrationen) die Löslichkeit des Kaliumeisen(II)-cyanids erhöht.

Man könnte das Komplexsalz Kaliumeisen(II)-cyanid als singuläre Verbindung vom Neutralisationstyp zwischen der Eisen(II)-cyanwasserstoffsäure und dem Kaliumhydroxid betrachten. Von diesem Standpunkt erscheint das binäre System $K_4Fe(CN)_6/H_2O$ als ein Untersystem des ternären Systems $H_4Fe(CN)_6/KOH/H_2O$. Viele Autoren haben Interesse hauptsächlich für das binäre System $K_4Fe(CN)_6/H_2O$ gezeigt, indem sie es zu verschiedenen Zwecken und in verschiedenen Temperaturintervallen

studiert haben¹⁻⁷. Die von ihnen erhaltenen Ergebnisse sind in Abb. 1 wiedergegeben.

Die Löslichkeit von Kaliumeisen(II)-cyanid in alkalischen Lösungen wurde von *Grube*,⁸ bei 25° C untersucht, wobei festes Kaliumeisen(III)-cyanid aus Kaliumeisen(II)-cyanid durch elektrolytische Oxydation hergestellt wurde.

Vom Gesichtspunkt der physikalisch-chemischen Analyse aus können die Systeme $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6/\text{H}_4\text{Fe}(\text{CN})_6/\text{H}_2\text{O}$ und $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6/\text{KOH}/\text{H}_2\text{O}$ mit

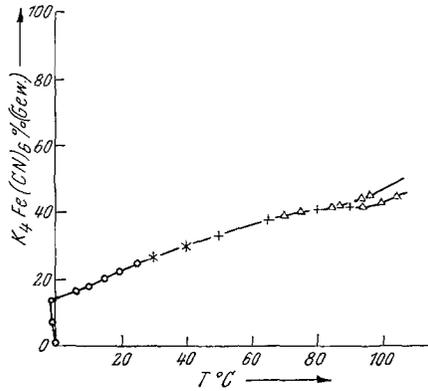


Abb. 1. Löslichkeit des $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ als Funktion der Temperatur

dem Ziel der Bildung von neuen chemischen Individuen und der Verfolgung des Aussalzungseffektes studiert werden, was technologische Anwendung finden könnte. Gemäß allgemeinen Überlegungen sollte der Effekt im System $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6/\text{KOH}/\text{H}_2\text{O}$ stärker ausgeprägt sein. Zugleich könnte man einen Entwässerungseffekt des Kaliumhydroxids auf das Kristallhydrat des Kaliumeisen(II)-cyanids überprüfen.

Wir stellten uns die Aufgabe, durch Untersuchung des Systems $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6/\text{KOH}/\text{H}_2\text{O}$ die Aussalzungsbedingungen für Kaliumeisen(II)-cyanid sowie die Herstellung des wasserfreien Salzes bei möglichst niedriger Temperatur (um Zerfallsprodukte zu vermeiden) aufzuklären.

Die Versuche wurden nach der isothermischen Methode vorgenommen, wobei die Querschnitte bei den Temperaturen 30°, 40°, 60° und 80° C ermittelt wurden. Es wurden Doppelwand-Reaktionsgefäße benutzt, um das Volumen bequem thermostatieren zu können ($\pm 0.02^\circ \text{C}$, Höppler-Thermostat). Bei vollkommener Isolation von atmosphärischer Luft durch Stickstoffkissen und ständigem elektromagnetischen Rühren wurde das Gleichgewicht im System nach 8 Stdn. eingestellt, wonach das Gemisch in Ruhe stehengelassen wurde, bis die Schichten gut getrennt waren. Mit Hilfe von thermostatierten Pipetten wurden Proben aus der klaren Flüssigkeit sowie aus der kristallinen Phase entnommen, welche dann getrennt analysiert wurden. Die Kaliumferrocyanidmenge wurde permanganometrisch bestimmt,

die des Kaliumhydroxids durch potentiometrische Titration. Die Zusammensetzung der festen Phase ermittelten wir nach der graphischen Methode von Schreinemakers.

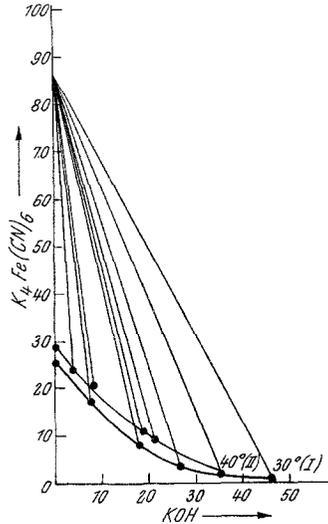


Abb. 2. Isothermen bei 30° und 40° C (rechtwinklige Koordinaten)

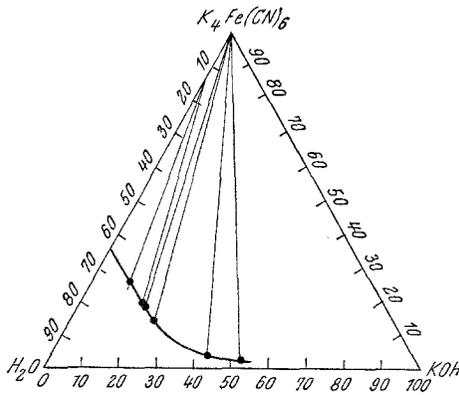


Abb. 3. Isotherme bei 60° C (Gibbssches Dreieck).

Die erhaltenen Ergebnisse sind in den Abbildungen veranschaulicht. Die Isothermen bei 30° und 40° C, welche auf Abb. 2 in rechtwinkligen Koordinaten angegeben sind, zeigen, daß die Löslichkeit des Kalium-eisen(II)-cyanids sich mit Erhöhung der Kaliumhydroxidkonzentration auf 43.33% (I) von 26.01% auf 0.62% vermindert, während bei einer

Konzentration des Kaliumhydroxids gleich 35.34% (II) die Kaliumeisen(II)-cyanidlöslichkeit von 24.43% auf 2.84% abfällt. Trotz der starken Aussalzwirkung des Kaliumhydroxids findet keine Dehydratisierung statt, d. h. die Gleichgewichtsphase ist $K_4Fe(CN)_6 \cdot 3 H_2O$. Die Isotherme bei 60° C wird in dem *Gibbsschen* Dreieck gezeigt (Abb. 3). Bei einer Konzentration des Kaliumhydroxids bis 15% ist die feste Phase immer noch $K_4Fe(CN)_6 \cdot 3 H_2O$. Über diese Konzentration hinaus

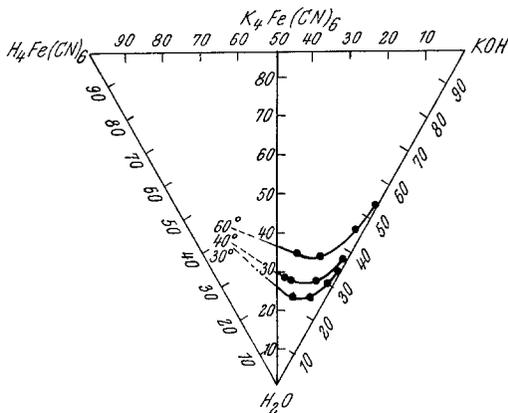


Abb. 4. Diagramm des Systems $K_4Fe(CN)_6/KOH/H_2O$ bei 30°, 40°, 60°

zeigt die Löslichkeitskurve einen sanften Knick, wobei wasserfr. Kaliumeisen(II)-cyanid intensiv ausgesalzen wird. Bei 80° C wird ebenfalls wasserfr. $K_4Fe(CN)_6$ ausgesalzen (von 40.05% bis 8.50%, bei einer Kaliumhydroxidkonzentration gleich 40.15%), aber trotz allen Vorichtsmaßnahmen — besonders bei den höheren Kaliumhydroxidkonzentrationen — tritt Zersetzung ein.

Physikalisch-chemische Untersuchungen mit Eisen(II)-cyanwasserstoffsäure sind bisher nicht bekannt, weil diese Säure in wäbr. Medium leicht zersetzlich ist, wobei Redoxprozesse stattfinden, die zu Eisen(III)-(II)-cyanid führen. Es war von Interesse festzustellen, ob die Eisen(II)-cyanwasserstoffsäure eine Aussalzwirkung auf die Lösungen des Kaliumsalzes ausübt. Die erhaltenen Ergebnisse zeigten, daß bei niedrigen Konzentrationen der Säure eine gewisse Erhöhung der Löslichkeit des Kaliumsalzes stattfindet (Abb. 4).

Literatur

- ¹ H. C. Jones, Z. physik. Chem. **55**, 416 (1906); Carnegie Publication (1907), Nr. 60, 47.
- ² S. H. Briggs, J. Chem. Soc. **99**, 1024, 1032 (1911).
- ³ G. J. Burrows, J. Chem. Soc. **123**, 2028 (1923).

- ⁴ *R. H. Vallance*, J. Chem. Soc. **1927**, 1331.
⁵ *E. Fabris*, Gazz. chim. ital. **62**, 909 (1932), (6-500).
⁶ *E. Bovalini* und *E. Fabris*, Gazz. chim. ital. **63**, 338 (1933), (13-722).
⁷ *H. Regner* und *J. Balej*, Coll. Czech. Chem. Comm. **22**, 1684 (1957);
Chem. Listy **51**, 368 (1957).
⁸ *G. Grube*, Z. Elektrochem. **20**, 334 (1914).