

K CHÉMII ŽELEZANOV (II)

PRÍPRAVA ŽELEZANU DRASELNÉHO

J. TOUŠEK, A. TOUŠKOVÁ

Katedra anorganickej chémie Slovenskej vysokej školy technickej v Bratislave

Pôsobením železanov na polysacharidy sa prvý zaoberal F. Kozmál [1]. Technická aplikácia, ktorú navrhol, predpokladá lepšie poznanie prípravy železanov.

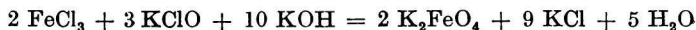
Podľa zpráv z literatúry možno K_2FeO_4 pripraviť napr. oxydáciou suspenzie hydroxydu železitého v roztoku KOH chlórnom [2] alebo brómom [2a]. Výťažky železanu sú v týchto prípadoch veľmi malé a produkt je málo čistý. J. M. Schreyerovi [3] sa takto podarilo pripraviť železan o čistote max. 16,81 % s výťažkom len 8,3 %.

Výhodnejším spôsobom pre prípravu K_2FeO_4 je oxydácia železitej soli chlórnanom v alkalickom prostredí. Železitá soľ sa v tomto prípade oxyduje veľmi rýchlo a pri nízkych teplotách. Tým je priaznivo ovplyvnená stálosť železanov a je daná možnosť získať železan s dobrými výťažkami.

Na princípe oxydácie železitej soli chlórnanom vypracovali prípravu železanu G. W. Thompson, L. T. Ockermann a J. M. Schreyer [3]. Uvedení autori oxydujú dusičnan železitý chlórnanom sodným v nasýtenom roztoku hydroxydu sodného pri teplote 30 °C. Zo sodnej soli získavajú K_2FeO_4 zrážaním hydroxydom draselným. Výťažky sú pomerne vysoké a pohybujú sa okolo 44,1—76,4 %. Boli dosiahnuté za použitia odstredivky. Prezrážaním surového K_2FeO_4 a premývaním produktu benzénom, etanolom a etyléterom sa podarilo pripraviť železan o čistote 92,34—96,80 %.

Oxydáciu chloridu železitého chlórnanom sodným vypracovali H. I. Hrowski a A. R. Scott [4]. Reakcia sa uskutočňuje pri teplote 50—55 °C po dobu 1—2 hod. Po vyzrážaní K_2FeO_4 a prečistení tejto látky možno získať produkt o čistote 96,9 %. Výťažok je 10—15 % z teoretického množstva.

V práci sme venovali pozornosť príprave K_2FeO_4 z chloridu železitého oxydáciou chlórnanom draselným. Reakcia prebieha podľa rovnice

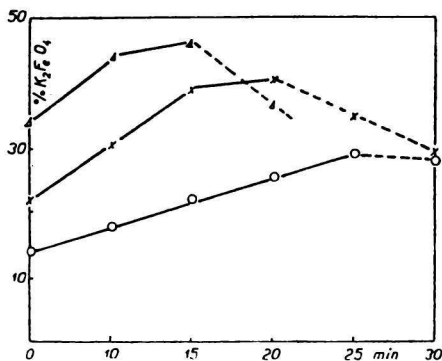


v silne alkalickom prostredí. Pri preparácii sme sledovali časový priebeh koncentrácie K_2FeO_4 v závislosti od množstva chlórnanu a od reakčnej teploty. Z doterajšieho štúdia o stálosti železanov [5, 6] možno sa domnievať, že tieto premenné môžu mať značný vplyv na výťažok K_2FeO_4 . I keď na začiatku reakcie nadbytok chlórnanu a zvýšená teplota budú priaznivo ovplyvňovať tvorbu železanov, možno naopak usudzovať, že sa K_2FeO_4 opäť bude tým rýchlejšie rozkladať, čím vyššia bude teplota a čím väčšia bude koncentrácia solí vzniknutých pri redukcii chlórnanu.

Oxydácia $\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ bola premeraná v oblasti troch teplôt: 25 °C, 30 °C a 35 °C. Pri nízkych teplotách prebieha reakcia pomerne pomaly. Napríklad pri stechiometrickom pomere chloridu a chlórnanu dosahuje koncentrácia K_2FeO_4 pri teplote 25 °C maximum len po 25 minútach. Zvýšením teploty o 5 °C sa reakčná doba skrúti iba na 15 minút. Súčasne však zvýšená teplota podporuje rýchly rozklad železanov. Pri práci za teploty okolo 35 °C a pri použití trojnásobného nadbytku oxydovadla prejaví sa rozklad takmer ihneď po pridaní všetkého chloridu k chlórnanu.

Výťažky K_2FeO_4 sú priaznivo ovplyvnené nadbytkom oxydačného činidla. Doba potrebná na dosiahnutie maximálnej koncentrácie železanu sa zároveň skrúcaje. Priebeh reakcie pri ekvivalentnom pomere železitej soli a chlórnanu ukazuje, že maximálna koncentrácia je pri 25 °C ca 29 % K_2FeO_4 . Pri trojnásobnom nadbytku KClO je maximálna koncentrácia pri tej istej teplote asi 47 % a súčasne sa skrútila reakčná doba z 25 na 15 minút. Pretože pri väčšom množstve chlórnanu vzniká aj viac solí (KCl), rozkladá sa železan po dosiahnutí maximálnej koncentrácie veľmi rýchlo. Značný pokles koncentrácie je spôsobený aj samotnou skutočnosťou, že sa vytvoril koncentrovaný železan. Preto sa pokusy robili vždy s rovnakým objemom reakčnej zmesi (160 ml).

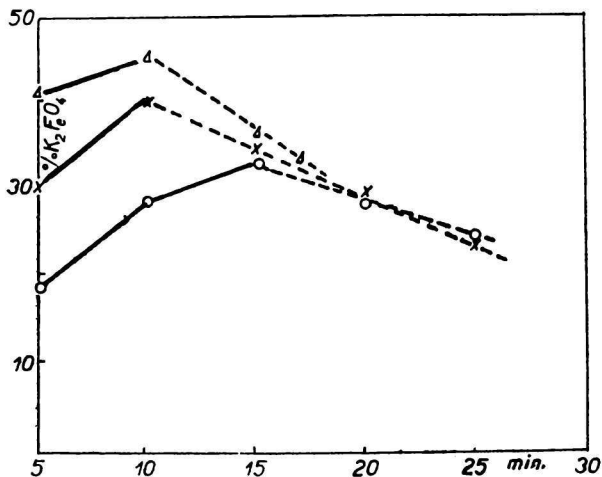
Hodnoty, ktoré udávajú koncentrácie železanu priebehom oxydácie, sú zostavené do grafov 1, 2 a 3. Analýza rozkladajúcich sa roztokov je zaťažaná



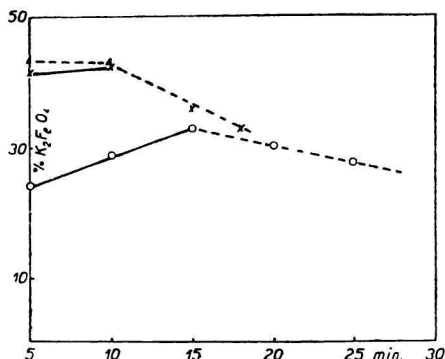
Graf 1. Časový priebeh koncentrácie K_2FeO_4 v závislosti od rôzneho množstva KClO pri teplote 25 °C.

značnou chybou. Pri rozklade sa zväčšuje objem zmesi a železan je uvoľňovaným kyslíkom vynášaný na povrch kryštalizačného lúhu. Odobrané vzorky potom neodpovedajú skutočnej koncentrácii K_2FeO_4 v zmesi. Preto sú klesajúce časti kriviek zakreslené čiarkovane.

Oddelenie železanu od kryštalizačného lúhu pri rozklade je výhodné pre ďalšie spracovanie a izoláciu. Na to, aby sa železan oddelil, stačí predĺžiť opti-



Graf 2. Časový priebeh koncentrácie K_2FeO_4 v závislosti od rôzneho množstva $KClO$ pri teplote $30\text{ }^\circ\text{C}$.



Graf 3. Časový priebeh koncentrácie K_2FeO_4 v závislosti od rôzneho množstva $KClO$ pri teplote $35\text{ }^\circ\text{C}$.

- Δ trojnásobný nadbytok $KClO$
 \times dvojnásobný nadbytok $KClO$
 \circ stechiometrické množstvo $KClO$

málnu reakčnú dobu, odčítanú z grafu, o 5–10 minút (podľa množstva oxidovadla). Straty vzniknuté predĺžením reakčnej doby sú malé v porovnaní so stratami sprevádzajúcimi zdĺhavé prečisťovanie železanu, ktorý bol od-filtrovaný so všetkými nečistotami.

Experimentálna časť

Príprava K_2FeO_4 za použitia trojnásobného nadbytku $KClO$ pri teplote $30\text{ }^\circ\text{C}$

Na oxidáciu sa pripraví 25,2 g 18,5 % chlórnanu uvádzaním chlóru do 85 ml 35 % roztoku KOH . Teplota počas chlorácie nemá presťúpiť $20\text{ }^\circ\text{C}$. Potom sa roztok pri teplote 15– $20\text{ }^\circ\text{C}$ nasýti hydroxydom draselným a vylúčený KCl sa sfiltruje cez frit G2. K filtrátu

sa priebehom 5 minút pridá 16,5 g $\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ tak, aby teplota neprestúpila 30 °C. Súčasne sa roztok sýti lúhom draselným za intenzívneho miešania. Maximálna koncentrácia železanu sa dosiahne asi po 10 minútach. Reakciu predĺžime na 15 minút a po tejto dobe odfiltrujeme zmes cez frit G2. Na frite zostanú po filtrácii dve vrstvy: spodná obsahuje väčšinou hydroxyd železitý a chlorid draselný a len malé množstvo železanu. Táto vrstva sa nespracováva. Horná vrstva je tvorená pomerne čistým železanom, ktorý sa opatrne oddelí a prečistí niekoľkonásobným premývaním v metylalkohole. Pri prvom čistení sme použili 500 ml metanolu, kým pri druhom 300 ml. V oboch prípadoch sa roztok vždy 5 minút miešal a po usadení železanu sa nečistý alkohol odsal. Potom sme železan oddelili filtráciou cez frit G4, premyli 200 ml metanolu a vysušili 20 minútovým presávaním suchého vzduchu.

Tento spôsob prípravy má výhodu v tom, že spotreba KOH je veľmi malá a čistenie surového K_2FeO_4 je veľmi jednoduché v porovnaní s inými metódami.

Čistota a výťažky K_2FeO_4 dosiahnuté opísanou metódou pri rôznom nadbytku KClO a rôznej teplote sú uvedené v tab. 1.

T a b u l k a 1

Pomer KClO : $\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	Teplota °C	Výťažok % K_2FeO_4	Čistota % K_2FeO_4
1 : 1	30	21,0	52,1
1 : 1	35	28,4	58,1
2 : 1	25	29,0	94,6
2 : 1	30	28,7	92,5
2 : 1	30	35,6	79,4
2 : 1	35	32,5	53,6
3 : 1	25	35,0	92,2
3 : 1	30	42,8	85,9
3 : 1	30	40,2	76,7
3 : 1	35	33,7	54,9

Na analýzu tuhých vzoriek, ako aj reakčnej zmesi sa použila plynomerná metóda [7]. Počas oxydácie sa na stanovenie obsahu K_2FeO_4 pipetovali vždy 3 ml roztoku v 5 minútových časových intervaloch.

Súhrn

Sledovaním koncentrácie železanu pri oxydácii chloridu železitého chlórnanom draselným v nasýtenom roztoku KOH sa zistilo, že vyššia teplota urýchľuje oxydáciu, súčasne však spôsobuje rýchly rozklad K_2FeO_4 . Nezistilo sa, žeby teplota v premeranej oblasti 25–35 °C mala na výťažky podstatný vplyv. Nadbytok chlórnanu zaisťuje väčšie výťažky K_2FeO_4 a skracuje dobu potrebnú na dosiahnutie maximálnej koncentrácie železanu. Stabilita K_2FeO_4 v reakčnej zmesi sa však znižuje vplyvom veľkého množstva vytvorených solí.

Najvyššie výťažky K_2FeO_4 sa dosiahli pri teplote $30^\circ C$, pri trojnásobnom nadbytku $KClO$ a reakčnej dobe 15 minút. Bol navrhnutý jednoduchý spôsob prípravy K_2FeO_4 .

К ХИМИИ СОЛЕЙ ЖЕЛЕЗНОЙ КИСЛОТЫ (II) ПРИГОТОВЛЕНИЕ КАЛИЕВОЙ СОЛИ ЖЕЛЕЗНОЙ КИСЛОТЫ

Я. ТОУШЕК, А. ТОУШКОВА

Кафедра неорганической химии Словацкого ВУТЗа в Братиславе

Выводы

Определяя концентрацию солей железной кислоты при окислении хлористого железа хлорноватистокислым калием в насыщенном растворе KOH определено, что высшая температура ускоряет окисление, но одновременно способствует скорое разложение K_2FeO_4 . Не обнаружено, заметное влияние температуры на выход в измеряемой области температур $25-35^\circ C$. Избыток хлорноватистокислового калия обеспечивает больший выход K_2FeO_4 и сокращает время нужное для достижения максимальной концентрации соли железной кислоты. Устойчивость K_2FeO_4 в реакционной смеси понижается действием великого количества возникших солей. Самый больший выход был достиген при температуре $30^\circ C$, при тройном избытке $KClO$ и при продолжении реакции 15 минут. Предложен простой способ получения K_2FeO_4 .

Поступило в редакцию 10. 4. 1956

ZUR CHEMIE DER FERRATE (II) HERSTELLUNG VON KALIUMFERRAT

J. TOUŠEK, A. TOUŠKOVÁ

Lehrstuhl für anorganische Chemie an der Slowakischen Technischen Hochschule in Bratislava

Zusammenfassung

Durch Beobachtung der Konzentration von Ferrat bei der Oxydation von Eisen(III)-chlorid durch Kaliumhypochlorit in einer gesättigten KOH -Lösung wurde festgestellt, dass durch eine höhere Temperatur die Oxydation beschleunigt wird, gleichzeitig bewirkt sie jedoch auch eine rasche Zersetzung des K_2FeO_4 . Es konnte nicht festgestellt werden, dass die Temperatur in dem der Messung unterworfenen Gebiete von $25-35^\circ C$ einen wesentlichen Einfluss auf die Ausbeuten gehabt hätte. Ein Überschuss von Hypochloritgewährleistet höhere Ausbeuten an K_2FeO_4 und verkürzt die Zeit, die zur Erzielung einer maximalen Konzentration an Ferrat erforderlich ist. Die Stabilität von K_2FeO_4 im Reaktionsgemisch verringert sich jedoch durch den Einfluss einer grossen Menge entstandener Salze. Die höchsten Ausbeuten an K_2FeO_4 wurden bei einer Temperatur von $30^\circ C$, einem dreifachen Überschuss von $KClO$ und bei einer Reaktionsdauer von 15 Minuten erzielt. Es wird anschliessend ein einfaches Verfahren zur Herstellung von K_2FeO_4 vorgeschlagen.

In die Redaktion eingelangt den 10. 4. 1956

LITERATÚRA

1. Kozmál F., Chem. Zvesti 9, 444 (1955). 2. Fremy E., J. prakt. Chem. 34, 101 (1845). 2a. Foster W., Ber. 12, 846 (1879). 3. Thompson G. W., Ockermann L. T., Schreyer J. M., J. am. chem. Soc. 73, 1379—1381 (1951). 4. Hrostowski H. I., Scott A. R., J. chem. Phys. 18, 105 (1950). 5. Schreyer J. M., Ockermann L. T., Anal. Chem. 23, 1312—1314 (1951). 6. Wagner W. F., Gump J. R., Hart E. N., Anal. Chem. 24, 1497—1498 (1952). 7. Valtr Z., Toušek J., Toušková A., Chem. Zvesti 11, 30 (1957).

Došlo do redakcie 10. 4. 1956