

18. Zur Kenntnis des Doppelsalzes Kaliumtricyanomanganat(I)-Kaliumhexacyanomanganat(II)

von W. D. Treadwell, O. Gübeli und Dora Huber.

(5. II. 41.)

Schon vor längerer Zeit haben *W. Manchot* und *H. Gall*¹⁾ gezeigt, dass sich Mangan^{II}-salz in wässriger Alkalicyanidlösung mit starken Mitteln wie Aluminiumgries und *Devarda*'scher Legierung zu einer Lösung von Mangan^I-salz reduzieren lässt. Die Autoren bemerken, dass die gelbe Lösung des Cyanomanganats(I) so stark reduzierende Eigenschaften besitzt, dass sie Blei-ion und Cadmium-ion zum Metall zu reduzieren vermag.

Kurz darauf haben *G. Grube* und *W. Brause*²⁾ das entsprechende Kalium-mangan(I)-cyanid durch elektrolytische Reduktion in fester Form erhalten und für dasselbe auf Grund ihrer Analysen die Formel $K_3[Mn(CN)_4]$ berechnet.

Zur Darstellung des Kaliumcyanomanganats(I) wurde von den Autoren eine 0,115-m. Lösung von Kalium-mangan(II)-cyanid in 1,5-m. Kaliumcyanid unter Eiskühlung in einer Tonzelle elektrolytisch reduziert. Als Kathode diente hierbei eine Platinelektrode, welche mit 6.5 Amp./dm² belastet wurde. Im Verlauf der Reduktion nimmt die Lösung eine gelbe Farbe an und scheidet nach einiger Zeit das Mangan(I)-cyanid in Form eines flockigen bis feinkörnigen, weissen Niederschlages ab.

In der reduzierten Lösung zeigte die Kathode Ruhepotentiale bis zu $\varepsilon_H^0 = -0,727$ Volt. Aber auch die Lösung des Kalium-mangan(II)-cyanids ist noch sehr luftempfindlich, wie *Grube* und *Brause* gezeigt haben. Sie fanden für das Normalpotential des Mn(II)/Mn(III)-Sprunges in 1,54-m. Kaliumcyanid $\varepsilon_H^0(18^\circ C; 1,54\text{-m. KCN}) = -0,225$ Volt. In 2,3-m. Kaliumcyanid zeigte sich das Normalpotential des Mn(II)/Mn(III)-Sprunges nicht merklich verschoben: $\varepsilon_H^0(18^\circ C; 2,3\text{-m. KCN}) = -0,223$ Volt. *Grube* und *Brause* bemerken, dass das weisse Kalium-mangan(I)-cyanid in 1,5-m. Kaliumcyanid so wenig löslich ist, dass die Löslichkeit des sehr unbeständigen Salzes sich nicht mehr quantitativ bestimmen liess.

Wir konnten uns diese auffallende Schwerlöslichkeit theoretisch nicht erklären. Auf Grund von vergleichenden Betrachtungen über die zu erwartende Gitterenergie des betreffenden Salztyps, wäre wohl eine grössere Löslichkeit für $K_3[Mn(CN)_4]$ zu erwarten gewesen³⁾.

¹⁾ B. **60**, 191 (1927). ²⁾ B. **60**, 2273 (1927).

³⁾ Nach den Überlegungen wie in Helv. **21**, 1249 (1938).

Wir haben uns daher mit der Darstellung von Kalium-mangan(I)-cyanid beschäftigt.

Den Angaben von *Grube* und *Brause* folgend, wurde 0,05-m. Mangan(II)-sulfat in 1,5-m. Kaliumcyanid in ein Tonrohr mit verschliessbarem Ablauf am unteren Ende gebracht und mit 0,6 Amp./dm² unter Verwendung einer amalgamierten Kupferelektrode reduziert. Als Anode dienten 4 Zinkstäbe, in 1-m. Natronlauge, welche symmetrisch um den Kathodenraum angeordnet waren. Es genügte, die Lösung bei der Reduktion mit Leitungswasser auf Zimmertemperatur zu halten. Der entstehende, sehr fein verteilte weisse Niederschlag von Kaliumcyanomanganat(I) konnte aus dem Kathodenraum auf ein Jenaer Glasfilter abgelassen werden und da mit 30-proz. und mit absolutem Alkohol vollkommen frei von Luft, unter Stickstoff gewaschen und getrocknet werden.

Zur Untersuchung der Lösung war eine mit reinem Stickstoff gefüllte Titrierzelle an das Glasfilter angeschlossen, die nach Bedarf mit dem Filtrat aus dem Kathodenraum beschickt werden konnte. Als Potentialsonde diente ein kurzer, blanker Platindraht. In den dicht schliessenden Deckel des Titriergefäßes war ein mit 0,1-m. Kaliumhexacyanoferrat(III) beschickte Bürette eingesetzt. Während der Titration wurde die Lösung durch Einleiten von sorgfältig gereinigtem Stickstoff gerührt.

Mit der frisch reduzierten Lösung zeigte die Potentialsonde des Titriergefäßes extrem negative Potentiale, nämlich Werte in der Nähe von $e_H = -0,950$ Volt. Mit einer Lösung von 0,6752 g des reinen Bodenkörpers in 75 cm³ 1,5-m. Kaliumcyanid wurde ein Potential von $e_H = -0,975$ Volt bei 20° C beobachtet, das sich sofort zum konstanten Wert einstellte. Die Titration des Cyanomangans(I) mit 0,1-m. Kaliumhexacyanoferrat(III) verlief bei ausgezeichneter Einstellung der Potentiale nach dem Vorgang:



und ergab am Endpunkt einen schroffen Potentialsprung mit dem Wendepunkt bei $e_{U_1} = -0,60$ Volt.

Bei der Fortsetzung der Titration trat dann am Ende des Vorganges:



ein ebenso schroffer, zweiter Potentialsprung auf, mit dem Wendepunkt bei $e_{U_2} = +0,075$ Volt. Wie aus Tabelle 1 und Fig. 1 ersichtlich, ist in der Mitte des Titrationsweges das Normalpotential e_H^0 (20° C; 1,5-m. KCN) = -0,262 Volt abzulesen. Dieser Wert ist merklich negativer als die oben erwähnten Daten von *Grube* und *Brause*. Vielleicht hängt dies damit zusammen, dass wir mit einem kleinen blanken Platindraht als Potentialsonde gemessen haben. Dies geschah, um der Lösung möglichst wenig Gelegenheit zu katalytischer Zersetzung unter Wasserstoffentwicklung zu geben.

a) Mangan(I)-Gehalt in der mit dem Bodenkörper gesättigten 1,5-m. Kaliumcyanidlösung.

Eine Lösung von 500 cm^3 0,05-m. Mangan(II)-sulfat in 1,5-n. Kaliumcyanid wurde bei Zimmertemperatur bis zum Auftreten des weissen Bodenkörpers reduziert. In grösseren Zeitabschnitten wurden Proben von je 20 cm^3 der gesättigten Lösung abgelassen und mit 0,1-m. Kaliumhexacyanoferrat(III) elektrometrisch titriert. In dem Mass, wie die Reduktion fortschritt, nahm die Menge des Hexacyanomanganats(II) in den abfiltrierten Proben ab, während das Cyanomanganat(I) sich nur wenig änderte und schliesslich, nachdem sich das Sättigungsgleichgewicht völlig eingestellt hatte, praktisch konstant wurde. In der folgenden Tabelle sind die 3 letzten Titrationen mit nur noch kleinem Überschuss an Hexacyanomanganat(II) zusammengestellt.

Tabelle 1.

| Dauer der Elektrolyse in Stunden | 10 | 15 | 20 |
|--|------------------------|------------------------|------------------------|
| 20 cm ³ Filtrat verbrauchten bis zum 1. Sprung cm ³ 0,1-m. K ₃ [Fe(CN) ₆]. | 0,238 | 0,221 | 0,209 |
| 20 cm ³ Filtrat verbrauchten bis zum 2. Sprung cm ³ 0,1-m. K ₃ [Fe(CN) ₆]. | 2,503 | 2,146 | 1,967 |
| Mole pro Liter Cyanomanganat(I) im Filtrat | $1,192 \times 10^{-3}$ | $1,103 \times 10^{-3}$ | $1,043 \times 10^{-3}$ |
| Mole pro Liter Cyanomanganat(II) im Filtrat | $1,252 \times 10^{-2}$ | $1,073 \times 10^{-2}$ | $0,983 \times 10^{-2}$ |
| Temp. 20° C | | | |

b) Titration des Mangans in dem reduzierten Bodenkörper.

Von der nach a) reduzierten Lösung wurden 40 cm^3 mit Bodenkörper unter Luftabschluss abgetrennt. Nun wurde genau die Hälfte der vorhandenen Lösung abfiltriert und elektrometrisch mit 0,1-m. Kaliumhexacyanoferrat(III) titriert. Bis zum zweiten Sprung wurden $t_2 = 1,370 \text{ cm}^3$ verbraucht. Sodann wurde in gleicher Weise der gleich grosse Rest der Lösung mit dem Bodenkörper aus Cyanomanganat(I) titriert: Bis zum ersten Sprung wurden $t_3 = 0,417 \text{ cm}^3$ und bis zum zweiten Sprung $t_1 = 2,56 \text{ cm}^3$ 0,1-m. Kaliumhexacyanoferrat(III) verbraucht. Daraus ergibt sich nun das folgende Ergebnis über den Hexacyanoferrat(III)-Verbrauch des reduzierten Bodenkörpers: Da das Cyanomanganat(I) des Bodenkörpers um 2 Stufen oxydiert wird, so entspricht sein Verbrauch bei der Totaltitration der zweiten Lösungshälfte $2 \cdot t_3$.

Nun sollte nach *Grube* und *Brause* die Bilanz:

$$t_1 - t_2 - 2 \cdot t_3 = 0$$

gelten, wir finden aber:

$$t_1 - t_2 - 2 \cdot t_3 = 2,620 - 1,370 - 2 \cdot 0,417 = 0,416 = t_3.$$

Das überraschende Resultat der Titration besagt, dass in dem Bodenkörper Mn(I) und Mn(II) in äquivalenten Mengen vorhanden sind, so dass der weisse Bodenkörper nicht die Formel $K_3[Mn(CN)_4]$ besitzen kann.

Zur Kontrolle wurde eine grössere Probe des Bodenkörpers auf dem Glasfilteriegel abfiltriert und mit 30-proz. Alkohol, dann mit absolutem Alkohol gewaschen und getrocknet. Im Vakuum über Phosphorpentooxyd wurde dann die Trocknung noch vollendet. Dann wurde die Probe rasch in die mit gereinigtem Stickstoff gefüllte Titrierzelle gebracht, hier in 1,5-m. Kaliumcyanid gelöst und mit 0,1-m. Kaliumhexacyanoferat(III) titriert. Tabelle 2 enthält die Versuchsdaten dieser Titration, Fig. 1 zeigt ihre graphische Darstellung.

Tabelle 2.

Titration von 0,6752 g weissem Bodenkörper in 75 cm^3 1,5-m. KCN mit 0,1-m. $K_3[Fe(CN)_6]$.

| cm^3 0,1-m. $K_3[Fe(CN)_6]$ | Sonden- potential ε_H in mVolt | cm^3 0,1-m. $K_3[Fe(CN)_6]$ | Sonden- potential ε_H in mVolt |
|---|--|---|--|
| 0,00 | - 947 | 12,00 | - 260 |
| 2,00 | - 931 | 14,00 | - 248 |
| 4,00 | - 905 | 16,00 | - 233 |
| 5,00 | - 845 | 16,80 | - 172 |
| 5,50 | - 722 | 17,00 | 0 |
| 5,65 | - 600 | 17,10 | + 10 |
| | U.P ₁ | | U.P ₂ |
| 6,00 | - 365 | 17,20 | + 200 |
| 6,50 | - 332 | 17,50 | + 271 |
| 7,00 | - 298 | 18,00 | + 314 |
| 8,00 | - 286 | 18,50 | + 345 |
| 10,00 | - 271 | 19,00 | + 350 |

$$\varepsilon_H^0 [20^\circ, \text{Mn(II)/Mn(III)}] = - 262 \text{ mVolt}$$

Wie man aus Tabelle 2 sieht, ist bis zur Mn(I)/Mn(II)-Stufe $5,65 \text{ cm}^3$ 0,1-m. $K_3[Fe(CN)_6]$ verbraucht worden, bis zur Mn(II)/Mn(III)-Stufe aber gerade doppelt so viel, nämlich $11,40 \text{ cm}^3$ (Endpunkt bei 17,10). Bei reinem Cyanomanganat(I) hätte aber der Verbrauch zur Titration der beiden Stufen gleich gross sein müssen.

Damit ist nun einwandfrei nachgewiesen, dass der schwerlösliche, weisse Bodenkörper, welcher bei der Reduktion von Hexacyanomanganat(II) in cyankalischer Lösung entsteht, äquimolare Mengen von Mn(I) und Mn(II) enthält.

Es wurden nun noch weitere Proben des reinen, trockenen Bodenkörpers hergestellt und darin das Mangan als Anthranilat, das

Kalium als Sulfat bestimmt. Eine weitere Probe wurde in der Wärme mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt und der entweichende Cyanwasserstoff in 0,1-m. Silbernitrat aufgefangen und titriert. Die Ergebnisse der gravimetrischen Analysen sind in Tabelle 3 zusammengestellt. Zum Vergleich sind die sehr ähnlichen Zahlen von *Grube* und *Brause* dazugefügt.

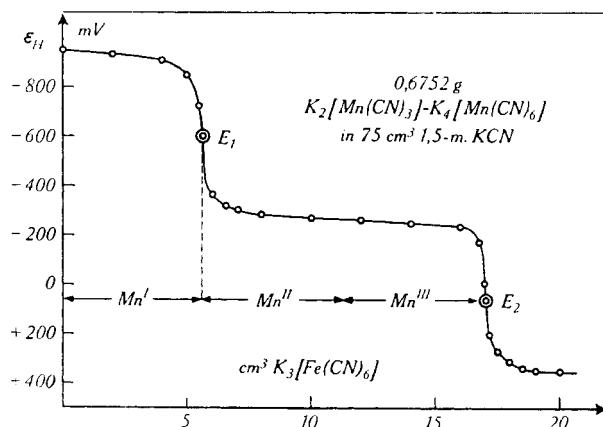
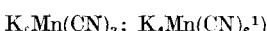


Fig. 1.

Tabelle 3.
Zusammensetzung des weissen Bodenkörper.

| | K | Mn | CN |
|--|-------|-------|-------|
| Gewichtsprozente | 41,54 | 18,52 | 39,24 |
| Mole | 6,42 | 2,00 | 9,15 |
| Gewichtsprozente nach <i>Grube</i> und <i>Brause</i> | 43,24 | 18,62 | 38,21 |
| Mole | 6,51 | 2,00 | 8,81 |

Aus obigen Daten und der Titration von Fig. 1 ergibt sich die Formel des weissen Bodenkörpers, welcher durch elektrolytische Reduktion von Kaliumhexacyanomanganat(II) in cyankalischer Lösung erhalten wird, zu:

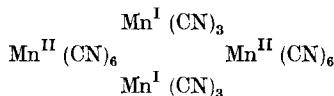


Damit ist nun auch die Schwerlöslichkeit dieses Körpers als Doppelsalz ohne weiteres verständlich.

Durch die Reduktion des Mangans auf die einwertige Stufe sinkt interessanterweise auch seine Koordinationszahl auf die Hälfte.

¹⁾ Die Messungen zu Tabelle 1 und Abschnitt b) sind von O. Gübeli, die Daten zu den Tabellen 2 und 3 sind von Frl. D. Huber geliefert worden.

Durch die Ähnlichkeit im Bau von $K_2[Mn(CN)_3]$ wird offenbar die Bildung des Doppelsalzes ermöglicht, indem das oktaedrische Netz der Cyangruppen gleichmässig durch den Krystall fortgesetzt zu denken wäre mit je einem Mn^{II} im Zentrum eines Oktaeders und zwei Mn^I in den diagonalen Flächenmitteln des benachbarten Oktaeders, nach dem Symbol¹⁾:



Es erhebt sich nun noch die Frage, warum der Körper, der doch das Mangan in zwei verschiedenen Wertigkeitsstufen enthält, nicht gefärbt erscheint. Dies kann nur daher röhren, dass die Valenzfelder der beiden Manganatome infolge ihres zu grossen Abstandes nicht zur Wechselwirkung gelangen.

Sowie aber dem Körper Cyanion entzogen wird, tritt alsbald Blaufärbung ein. Die Freilegung von Mangan(II)-ion kann sehr leicht durch Oxydation an der Luft im Sinne der folgenden Gleichung erfolgen:



In der Tat läuft der weisse Bodenkörper an der Luft sehr rasch blau an, löst sich jedoch mit gelber Farbe in Kaliumcyanid.

Zusammenfassung.

1. Von dem weissen, schwerlöslichen Bodenkörper, welcher bei der Reduktion von Kaliumhexacyanomanganat(II) in cyankalischer Lösung erhalten werden kann, wurde die Formel $K_2Mn(CN)_3$; $K_4Mn(CN)_6$ ermittelt. Der Körper besteht also aus dem Doppelsalz: Kaliumtricyanomanganat(I)-Kaliumhexacyanomanganat(II).

2. Es wurde gezeigt, dass Gemische aus Cyanomanganat(I) und Cyanomanganat(II) in überschüssigem Kaliumcyanid sehr genau mit Kaliumhexacyanoferat(III) elektrometrisch titriert werden können unter Verwendung einer glatten, möglichst kleinen Platinenelektrode als Potentialsonde.

Laboratorium für anorganische Chemie
Eidg. Techn. Hochschule, Zürich.

1) Zusatz bei der Korrektur.