

DAS THERMISCHE VERHALTEN EINIGER “PRUSSIATE”

L. A. GENTIL, J. A. OLABE, E. J. BARAN und P. J. AYMUNINO

*Cátedra de Química Inorganica, Facultad de Ciencias Exactas,
Universidad Nacional de La Plata, La Plata, Argentinien*

(Eingegangen am 19. Juni 1973; in revidierter Form am 30. November 1973)

The thermal behaviour of a number of complex compounds of the type $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5\text{L}]^n-$ has been investigated with the aid of thermogravimetric and differential thermal analyses. A simple correlation could be found between the decomposition temperatures and the position of the ligand L in the spectrochemical series. Experimental evidence obtained from the study of the solid decomposition products allows the postulation of some decomposition schemes.

Komplexverbindungen der allgemeinen Formel $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5\text{L}]^n-$, die man gewöhnlich als “Prussiate” bezeichnet, sind schon seit längerer Zeit bekannt [vgl. z. B. 1, 2]. Zuletzt haben wir verschiedene Verbindungen dieses Typs hergestellt, um eine weitere Einsicht in die strukturellen bzw. spektroskopischen Eigenschaften derselben zu erhalten [3–10], wobei es uns letztlich auch gelang, einige neue Vertreter dieser Reihe darzustellen [11–13]. Nun erschien es auch interessant, das thermische Verhalten dieser Substanzen näher zu untersuchen.

Mit der Thermolyse von Cyanokomplexen beschäftigten sich in letzter Zeit zahlreiche Autoren [vgl. z. B. 14, 15 und die dort angegebene Literatur]; eingehende und systematische Untersuchungen an $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5\text{L}]^n-$ Verbindungen wurden aber bisher nicht durchgeführt, deshalb haben wir jetzt eine größere Reihe von “Prussiaten” in dieser Hinsicht untersucht. Uns interessierten hauptsächlich die ersten Phasen der Zersetzungsprozesse, d. h. die Wasserabgabe und die Abspaltung des Liganden L, sowie die Untersuchung der rückständigen Produkte. Andererseits war es auch von Interesse, zu erforschen, ob irgendwelche Zusammenhänge zwischen der thermischen Stabilität und anderen Eigenschaften dieser Komplexe zu finden sind.

Experimenteller Teil

Herstellung der Substanzen: Alle untersuchten Verbindungen wurden nach bereits beschriebenen Darstellungsmethoden hergestellt [vgl. Tab. 1] und ihre Reinheit analytisch sowie IR-spektroskopisch nachgewiesen. Nur im Falle von $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ wurde das käufliche Produkt verwendet (Fa. Mallinckrodt).

Meßmethoden: Das thermische Verhalten wurde mit einer Apparatur der Fa. Rigaku (Typ YLDG/CN 8002 L2) untersucht, welche eine gleichzeitige Aufnahme der TG- und DTA-Kurven ermöglicht. Es wurde bis zu einem Temperaturmaximum von 400° mit einer Aufheizgeschwindigkeit von $3^{\circ}/\text{Min.}$ gearbeitet. Die Messungen wurden im reinen Stickstoffstrom durchgeführt (0.1 Liter/Min.). Die Probenmenge betrug stets etwa 20–30 mg; es wurde mit Aluminium-Probenhaltern gearbeitet. Als DTA-Standard wurde Al_2O_3 benutzt, die Temperaturmessungen erfolgten mit einem Chromel/Alumel-Thermoelement. Die IR-Spektren wurden mit einem Perkin-Elmer-457-Gerät, die Debye-Scherrer-Pulverdiagramme mit einer Apparatur der Fa. Philips (PW1010) aufgenommen. Die magnetischen Messungen der Rückstände wurden mit einer selbstgebauten magnetischen Waage (nach Gouy) durchgeführt.

Meßergebnisse

Wie schon früher beobachtet [15], können sich bei diesen Verbindungen und in den hier untersuchten niedrigen Temperaturbereichen folgende Vorgänge abspielen: a) Wasserabgabe bei den hydratisierten Verbindungen; b) Abspaltung des Liganden L; c) in einigen Fällen, gleichzeitige oder darauffolgende Bildung von Dicyan.

Unsere Meßergebnisse sind aus Tabelle 1 zu entnehmen. Abbildung 1 zeigt zwei typische TG- und DTA-Kurven. Wie üblich, wurde auf der DTA-Kurve bei endothermen Vorgängen die sog. Spitzentemperatur, bei exothermen Reaktionen die Anfangstemperatur der Zersetzung berücksichtigt. Alle angegebenen Daten sind Mittelwerte von 3 bis 5 Parallelversuchen.

In einigen Fällen konnte die Abspaltungstemperatur des Liganden L nicht sehr genau bestimmt werden, da einerseits die Gewichtsabnahme sehr langsam

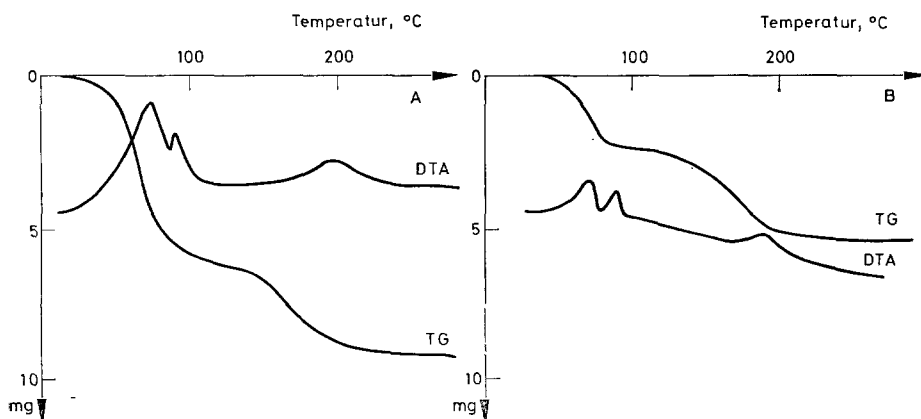


Abb. 1. TG- und DTA-Kurven von $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{enH}] \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (A) und $\text{Na}_3[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{py}] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (B)

und progressiv eintritt, andererseits weil die DTA-Kurve sehr flach oder breit und undefiniert erscheint.

Von den hier diskutierten Substanzen wurden früher nur $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und $\text{Na}_3[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NH}_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ [15, 18, 19], sowie ein Aquo-Komplex mit verschiedener Menge Kristallwasser [15] untersucht. Beim Vergleich unserer Ergebnisse mit den bereits bekannten Literaturwerten soll berücksichtigt werden, daß wir mit einer geringeren Aufheizgeschwindigkeit gearbeitet und sämtliche Messungen im Stickstoffstrom durchgeführt haben.

Diskussion der Ergebnisse

Alle Verbindungen geben in der ersten Zersetzungstufe das Kristallwasser ab. Beim NH_3 -Komplex konnten wir nicht die von Mohai erwähnte vorherige NH_3 -Abgabe [15, 19] beobachten. Unsere Ergebnisse stimmen in dieser Hinsicht mit denjenigen von Chamberlain und Greene [18] überein, die in diesem Fall auch für die Wasser + Ammoniak-Abgabe nur eine einzige Stufe beobachten konnten.

Auch im Falle des Aquo-Komplexes ist es schwierig, aus der TG-Messung beide Stufen deutlich zu unterscheiden, da diese Kurve kontinuierlich und ohne Beugungen verläuft; die DTA-Kurve dagegen zeigt deutlich zwei gut differenzierte Peaks.

Im Falle des protonierten Äthylendiamin-Komplexes ist deutlich zu erkennen, daß das Wasser in zwei Stufen abgegeben wird: in der ersten werden fünf, in der zweiten ein Mol H_2O abgespalten.

Beim SO_3 -Komplex beginnt die Wasserabgabe bei $\sim 75^\circ$, während beim Pyridin-Komplex zwei endotherme Peaks zu sehen sind. Auch letztere deuten auf eine stufenweise Wasserabgabe hin, aber auch in diesen Fall erlaubte es die TG-Kurve nicht, eindeutige Rückschlüsse zu ziehen.

Die Wasserabgabe beim Nitroprussiat verläuft scheinbar nur in einer einzigen Stufe und nicht in zwei Phasen, wie früher gefunden wurde [18]. Bei den restlichen Verbindungen ist die Temperatur der Wasserabgabe, wegen der schon erwähnten Breite der Peaks, nicht sehr genau zu bestimmen.

Was die Abgabe der Liganden L betrifft, so kann man die untersuchten Substanzen in zwei Gruppen einteilen: die erste ist nur durch $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$ vertreten, welches gleichzeitig Stickoxyd und Dicyan verliert, während alle anderen Verbindungen nach dem Wasser in der nächsten Phase ganz deutlich nur L abgeben. In einigen Fällen geschieht dieser Verlust ganz langsam und progressiv (z. B. beim Morpholin-Komplex), während der Verlust in anderen sofort nach der Wasserabgabe eintritt (z. B. beim Aquo-Komplex) oder, wie beim NH_3 -Komplex, sogar gleichzeitig.

Interessant ist auch das Verhalten des Sulfito- und des Nitro-Komplexes. Bei diesen Verbindungen kann man zwar eine Abspaltung des SO_3^{2-} bzw. NO_2^- durch die DTA-Ergebnisse vermuten, aber nicht deutlich beweisen, da die DTA-Signale mit keinem gleichzeitigen Gewichtsverlust zusammenhängen. Falls sich

Tabelle 1
Stöchiometrische und thermische Daten der Zersetzung von $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5\text{L}]^{\text{n-}}$ -Komplexen

Verbindung	Zersetzungstemperatur, °C	Gewichtsabnahme, %	Zersetzungsprodukte	Bemerkungen	Literatur zur Darstellung
$\text{Na}_3[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NH}_3] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$	120	21.0	$3 \text{H}_2\text{O} + \text{NH}_3$	endo, stark scharf	[16]
$\text{Na}_3[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{H}_3\text{O}] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$	77 114}	22.2	$4 \text{H}_2\text{O}$	endo, stumpf endo, schwach, breit	[1]
$\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{enH}] \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	72	22.7	$5 \text{H}_2\text{O}$	endo, stark	[9]
	90	4.5	$1 \text{H}_2\text{O}$	endo, mittelstark	
	198	14.6	en	endo, stumpf	
$\text{Na}_5[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{SO}_3] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	~ 75 ~ 370	8.0 —	$2 \text{H}_2\text{O}$ —	endo, sehr breit, schwach exo, sehr breit, schwach	[4]
$\text{Na}_3[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{py}] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$	80 96}	13.7	$3 \text{H}_2\text{O}$	endo, stark, scharf endo, stark, scharf	[10]
	200	19.8	py	endo, mittelstark, breit	
$\text{Na}_3[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{mor}] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	~ 80 ~ 165	9.8 sehr	$2 \text{H}_2\text{O}$ langsamer Abfall des mor	endo, sehr breit, schwach endo, sehr breit, schwach	[11]
$\text{Na}_3[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{eta}] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	~ 65 156	~ 9.5 17.0	$2 \text{H}_2\text{O}$ eta	endo, sehr breit, schwach endo, sehr breit, schwach	[11]
$\text{Na}_4[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$	~ 100 ~ 225(?) 290 360}	~ 5.1 — ~ 7.3	$1 \text{H}_2\text{O}$ — $1/2 \text{C}_2\text{N}_2(?)$	endo, sehr breit, schwach exo, schwache Schulter exo, stark, breit exo, schwach, breit	[17]
$\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	120 294 305}	12.0 18.5	$2 \text{H}_2\text{O}$ $\text{NO} + 1/2 \text{C}_2\text{N}_2$	endo, stark, scharf endo, stark, scharf exo, sehr schwach	—

Abkürzungen: enH = protoniertes Äthylendiamin; py = Pyridin; mor = Morpholin; eta = Äthanolamin.

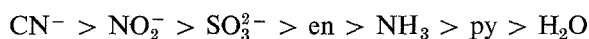
vielleicht nach der Abspaltung von L Na_2SO_3 bzw. NaNO_2 bildet, so ist dieses Verhalten durchaus verständlich, da beide Salze, im hier untersuchten Temperaturbereich, stabil sein sollten [20]. Ob sich diese Verbindungen wirklich bilden, ist vorerst noch schwer zu sagen. Grundsätzlich könnte man die beobachtete Wärmetönung auch einem Modifikationswechsel der Substanz im Laufe der Zersetzung zuschreiben, doch ist es wahrscheinlicher, daß bei beiden Komplexverbindungen noch kompliziertere Vorgänge stattfinden, wie sich das aus der Untersuchung der Rückstände (s. weiter unten) ableiten läßt.

Tabelle 2
Zersetzungstemperatur (Abgabe von L)
der $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5\text{L}]^n$ -Komplexe

L	T, °C
CN^-	~ 700
SO_3^{2-}	~ 370
NO_2^-	290
py	200
enH ⁺	198
mor	~ 165
eta	156
NH_3	120
H_2O	114

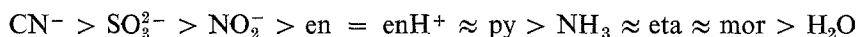
Es soll auch bemerkt werden, daß bei fast allen untersuchten Substanzen nach Abgabe des L-Liganden die TG-Kurve nicht horizontal bleibt, sondern ganz langsam aber deutlich absinkt. Sicherlich ist diese Erscheinung auf eine weitere Zersetzung der primär entstandenen Rückstände zurückzuführen. In allen Fällen ist aber der Verlust bis der 400° Maximaltemperatur immer nur sehr gering, was auf eine ziemlich große Beständigkeit der Zwischenprodukte hinweist. Eine Ausnahme bilden hierbei der Nitro-Komplex und der Komplex des protonierten Äthylendiamins: im ersten Falle sind deutliche Massenverluste bei 290 und 360° zu beobachten; im zweiten Falle können nach 240° wiederholte Gewichtsverluste festgestellt werden. Es ist möglich, daß bei der Abspaltung von Äthylendiamin, das Proton sich an eine Cyanogruppe bindet und sodann eine weitere Zersetzung des primär gebildeten Produktes beschleunigt.

Weiterhin wollten wir auch noch feststellen, ob irgendein Zusammenhang zwischen den gefundenen Zersetzungstemperaturen (Abgabe des Liganden L) und anderen strukturellen Eigenschaften der Komplexe besteht. Ein Vergleich der Zersetzungstemperaturen mit der Lage von L in der spektrochemischen Reihe erschien sinnvoll. Die vorliegenden Liganden (außer NO^+ , das, wie oben erwähnt, ein anderes Verhalten zeigt) wurden hinsichtlich ihrer Stärke gewöhnlich wie folgt geordnet [21]:



Nun wurde aber diese Reihe für Komplexverbindungen aufgestellt, die gegenüber den hier untersuchten Pentacyanokomplexen sehr abweichende Bindungsverhältnisse zeigen. Die Messung von Elektronenspektren sowie die Mössbauer-Untersuchungen an diesen Komplexen haben bereits gezeigt, daß in diesem Fall SO_3^{2-} vor NO_2^- in die spektrochemische Reihe zu setzen ist [vgl. z. B. 22]. Eine ähnliche Umordnung ergibt sich auch aus der Untersuchung der entsprechenden $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{CN})_5\text{L}]^{n-}$ -Verbindungen [23]. Auch Pyridin muß bei den Pentacyanokomplexen an anderer Stelle liegen, sehr wahrscheinlich in der gleichen Gegend wie das Äthylendiamin [10]. Die Liganden Morpholin und Äthanolamin entsprechen hinsichtlich ihrer Stärke, wie wir bereits früher gezeigt haben [11], dem NH_3 (vgl. auch [24]). Weiterhin kann auch angenommen werden, daß das protonierte Ätylendiamin ungefähr die gleiche Stärke wie Äthylendiamin besitzt.

Unter Berücksichtigung dieser Überlegungen kann man nun eine für diese Verbindungen vernünftiger spektrochemische Reihe angeben:



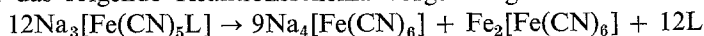
In Tabelle 2 haben wir nochmals die Zersetzungstemperaturen (Abgabe von L) in abnehmender Reihenfolge zusammengestellt und, wie ersichtlich, ergibt sich eine gute Übereinstimmung zwischen diesen Temperaturen und der Lage von L in der soeben aufgestellten spektrochemischen Reihe. Dies bedeutet, daß, wie erwartet, die Zersetzungstemperatur direkt von der Stärke des Liganden und somit von der Festigkeit der Fe-L-Bindung abhängt.

Für die $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5\text{L}]^{n-}$ -Komplexe, bei denen ^{59}Fe -Mössbauer-Daten vorliegen, zeigte sich natürlich auch ein entsprechender Gang. Bei den Verbindungen mit starkem L — d. h. bei denjenigen, welche die höchsten Zersetzungstemperaturen zeigen — sind die Isomerieverschiebungen am kleinsten (eigene Messungen: CN^- : 0.220; SO_3^{2-} : 0.230 und NO_2^- : 0.260 mm/Sek.), während der Abfall der Zersetzungstemperaturen mit einem Anstieg der Isomerieverschiebung verbunden ist (im Falle von $\text{L}=\text{NH}_3$, mor und eta liegen die Werte bei 0.28–0.30 mm/Sek. [11, 24]).

Weiterhin haben wir auch die Rückstände, die bei den oben diskutierten Zersetzungen entstehen, weiter untersucht. Über die Natur sowie über die Zusammensetzung dieser Rückstände ist noch sehr wenig bekannt, und die sehr spärlichen Literaturangaben sind auch oft widersprüchig. Unsere Untersuchungen erlauben jetzt einige Vorschläge bezüglich der Zusammensetzung dieser Produkte.

Wie bereits oben erwähnt, können die untersuchten Verbindungen in zwei (oder möglicherweise in drei) Gruppen eingeteilt werden, und man kann verschiedene Reaktionsverläufe postulieren.

Für alle hier untersuchten Verbindungen, mit Ausnahme von $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (und wahrscheinlich auch von $\text{Na}_5[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{SO}_3]$ sowie $\text{Na}_4[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}_2]$), kann das folgende Reaktionsschema vorgeschlagen werden:



Wie man sieht, wäre das Hauptprodukt Natrium-[Hexacyanoferrat(II)], während als Beiprodukt eine kleine Menge $\text{Fe}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ entstehen würde.

Dieser Vorschlag wird durch folgende experimentelle Beweise unterstützt:

a) Die Farbe der Rückstände ist gewöhnlich grünlich. Bei längerem Stehen an der Luft werden sie bläulich; die grünliche Färbung läßt sich durch das oben beschriebene Gemisch gut erklären. $\text{Fe}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ist nämlich weiß [2], zugleich auch sehr instabil und oxydiert sich sehr rasch zu Berlinerblau: diese Farbe, mit dem gelblichen $\text{Na}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ gemischt würde dann die beobachtete Tönung geben. Die öfters beobachtete bräunliche Färbung entsteht wahrscheinlich infolge von kleinen Mengen Fe_2O_3 . (Diese Färbung tritt gewöhnlich auf, wenn die Proben auf höheren Temperaturen erwärmt werden und die Rückstände längere Zeit an der Luft stehen.)

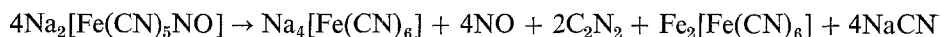
b) Die Rückstände sind gewöhnlich diamagnetisch oder schwach paramagnetisch. Dieser schwache Paramagnetismus wird sicherlich durch die Anwesenheit von $\text{Fe}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ verursacht.

c) Die Pulverdiagramme zeigen nur die charakteristischen Reflexe von $\text{Na}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$; folglich ist $\text{Fe}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ nur in geringer Menge vorhanden, und kann röntgenographisch nicht erfaßt werden.

d) Wasserfreies $\text{Na}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ zeigte das gleiche IR-Spektrum wie die erhaltenen Rückstände: sie konnten durch die Banden bei 2060 (sehr stark), 2030 (Schulter), 592 (stark) und 432 cm^{-1} (mittelstark) identifiziert werden. Alle diese Tatsachen sprechen also deutlich für das Vorhandensein von $\text{Na}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ als Hauptprodukt der ersten Zersetzungsstufe dieser "Prussiate".

Wie bereits oben erwähnt, zeigt der $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$ -Komplex ein anderes Verhalten, insofern als nach der NO-Abgabe fast sofort eine Dicyan-Abspaltung, die bei relativ niedriger Temperatur beobachtet wird, stattfindet. Einen Grund hierfür haben bereits Chamberlain und Greene [18] angegeben. Diese Autoren nehmen an, daß bei der NO-Abgabe das formal zweiwertige Eisen sich zu Fe(III) oxydieren könnte, und dieses dann sofort unter Abgabe von C_2N_2 sich wieder zu Fe(II) reduzieren würde. Diese Annahme wird auch durch das ähnliche Verhalten von anderen Eisen(III)-"Prussiaten" [15] unterstützt.

In diesen Falle sprechen unsere Ergebnisse für folgendes Schema:



Wie man sieht, entstehen hier außer NaCN die gleichen Produkte wie bei den anderen Komplexen, nur ist diesmal das $\text{Na}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]/\text{Fe}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ -Verhältnis 1 : 1, während es vorher 9 : 1 war.

Zur Unterstützung dieses zweiten Vorschlages können wir folgende Beweise anführen:

a) Die Farbe der Rückstände ist graulich und wird an der Luft viel rascher dunkelblau (Bildung von Berlinerblau).

b) Der Rückstand ist stark paramagnetisch, was die Anwesenheit von größeren Mengen $\text{Fe}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ beweist.

c) Die Röntgendiagramme zeigen nicht nur, wie im ersten Fall, die für $\text{Na}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ charakteristischen Reflexe, sondern auch deutlich diejenigen von

$\text{Fe}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. (In der ASTM-Kartei sind zwar nur Angaben für $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ zu finden; es kann jedoch angenommen werden, daß wegen ihrer sehr ähnlichen Strukturen [25, 26] $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ und $\text{Fe}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ fast gleiche Diagramme zeigen sollten, was auch bereits früher von Mohai und Bagyin implizit angenommen wurde [27].) Auch ganz schwache Reflexe, die für NaCN charakteristisch sind, konnten auf den Diagrammen beobachtet werden.

d) Die IR-Spektren bringen in diesen Fall keine zusätzlichen Beweise, denn sie sind mit denjenigen der Rückstände von anderen Komplexgruppen praktisch identisch. Dies ist aber dennoch nicht auffallend, da die Bande bei 2060 cm^{-1} sehr stark und breit ist, so daß $\nu(\text{CN})$ von NaCN, die bei 2080 cm^{-1} liegt [28], mit dieser zusammenfallen könne; wahrscheinlich besitzt auch $\text{Fe}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ die stärkste Bande in diesem Bereich (vgl. z. B. [29]).

Beim $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{SO}_3]^{5-}$ sowie beim $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}_2]^{4-}$ liegen möglicherweise noch andere Zersetzungsmechanismen vor. Die erste auffallende Tatsache ist, daß die Abspaltung von L bei diesen Komplexen mit einem exothermen Prozeß verbunden ist, während diese bei allen anderen endotherm verläuft. Dies kann man vielleicht in Zusammenhang mit einer möglichen Umordnung der Koordinationssphäre deuten. Der neue Komplex ist im Falle der Nitroverbindung scheinbar nicht besonders stabil, da ab 290° weitere Gewichtsverluste beobachtet werden konnten (vgl. Tab. 1). Im Falle des Sulfito-Komplexes kann man dagegen bis 400° keine weiteren Verluste feststellen. Im letzteren Fall zeigen die IR-Spektren der Rückstände gewisse Anzeichen, die das Vorhandensein von Verbrückungen durch CN-Gruppen vermuten lassen. Weitere Untersuchungen an diesen Systemen sind im Gange und wir beabsichtigen auch noch die anderen hier vorgeschlagenen Mechanismen durch zusätzliche Untersuchungen zu bestätigen.

*

Diese Arbeit wurde mit Unterstützung des "Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas de la República Argentina" durchgeführt.

Literatur

1. K. A. HOFMANN, Liebigs Ann. Chem., 312 (1900) 1.
2. H. E. WILLIAMS, Cyanogen Compounds, Arnold, London, 1948.
3. L. A. GENTIL, E. J. BARAN und P. J. AYMÓNINO, Z. Naturforsch., 23b (1968) 1624.
4. E. J. BARAN und A. MÜLLER, Z. Anorg. Allgem. Chem., 368 (1969) 144.
5. E. J. BARAN und A. MÜLLER, Z. Anorg. Allgem. Chem., 370 (1969) 283.
6. E. J. BARAN und A. MÜLLER, Chem. Ber., 102 (1969) 3915.
7. E. J. BARAN und A. MÜLLER, Angew. Chem., 81 (1969) 909.
8. L. A. GENTIL, Dissertation. Universidad Nacional de La Plata, 1973.
9. J. A. OLABE und P. J. AYMÓNINO, J. Inorg. Nucl. Chem., 36 (1971) 1221.
10. J. A. OLABE und P. J. AYMÓNINO, in Vorbereitung.
11. E. J. BARAN, A. MÜLLER und N. WEINSTOCK, Anales Asoc. Quím. Arg., 59 (1971) 377.
12. N. WEINSTOCK, Diplom-Arbeit. Universität Göttingen, 1970.
13. E. J. BARAN, in Vorbereitung.

14. B. MOHAI, *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.*, 62 (1969) 217.
15. B. MOHAI, *J. Thermal Anal.*, 3 (1971) 403.
16. D. J. KENNEY, T. P. FLYNN und J. B. GALLINI, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 20 (1961) 75.
17. D. X. WEST, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 29 (1967) 1163.
18. M. M. CHAMBERLAIN und A. F. GREENE, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 25 (1963) 1471.
19. B. MOHAI, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 31 (1969) 885.
20. C. DUVAL, *Inorganic Thermogravimetric Analysis*, 2nd Edition. Elsevier Publish. Co., 1963.
21. C. K. JØRGENSEN, *Absorption Spectra and Chemical Bonding in Complexes*, Pergamon Press, Oxford, London, New York, 1962.
22. E. FLUCK, W. KERLER und W. NEUWIRTH, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, 333 (1964) 235.
23. J. FUJITA und Y. SHIMURA, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 36 (1963) 1281.
24. U. WEIHOFFEN, *Z. Naturforsch.*, 27a (1972) 565.
25. R. RIGAMONTI, *Gazz. Chim. Ital.*, 68 (1938) 803.
26. H. B. WEISER, W. O. MILLIGAN und J. B. BATES, *J. Phys. Chem.*, 46 (1942) 99.
27. B. MOHAI und L. BAGYIN, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 33 (1971) 3311.
28. K. NAKAMOTO, *Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, 2nd Edition. J. Wiley, New York, London, 1969.
29. A. H. I. BEN-BASSAT, *Israel J. Chem.*, 6 (1968) 91.

RÉSUMÉ — On a étudié par TG et ATD le comportement thermique de plusieurs complexes du type $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5\text{L}]^{5-}$. On a trouvé une relation simple entre la température de la décomposition et la position du ligand L. Les résultats expérimentaux obtenus, en étudiant les produits solides de la décomposition, permettent d'envisager plusieurs schémas de décomposition.

ZUSAMMENFASSUNG — Das thermische Verhalten einer Anzahl komplexer Verbindungen des Typs $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5\text{L}]^{5-}$ wurde mittels thermogravimetrischer und Differential-Thermoanalyse untersucht. Eine einfache Korrelation zwischen der Zersetzungstemperatur und der Lage des Liganden L in der spektrochemischen Reihe konnte gefunden werden. Die aus dem Studium der festen Zersetzungsprodukte erhaltenen experimentellen Beweise gestatten es, einige Zersetzungsschemata aufzustellen.

Резюме — С помощью термогравиметрического и дифференциального термического анализа проведено исследование термического поведения ряда комплексных соединений типа $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5\text{L}]^{5-}$. Простая корреляция была найдена между температурой разложения этих соединений и положением лиганда L в спектрохимическом ряду. Экспериментальные результаты, полученные при изучении твердых продуктов, разложения, позволяют постулировать некоторые схемы разложения.