

THERMISCHE ZERSETZUNG DES LITHIUMHEXACYANOFERRATS(III)

W. WOLSKI und J. MILEWSKI

Laboratorium für Magnetochemie der Adam Mickiewicz Universität in Poznan, Polen

(Eingegangen am 20 Oktober 1977; in revidierter Form 8 März, 1978)

The thermal decomposition of lithium hexacyanoferrate (III) in air leads to the formation of ferromagnetic products in three temperature ranges, namely 250–400°, 500–650° and 925–1000°. By X-ray diffraction studies and magnetic measurements it has been proved that in the first temperature region γ -Fe₂O₃ is the phase responsible for the ferromagnetic properties of the decomposition products, whereas in the other regions these properties are due to the presence of the lithium ferrite Li_{0.5}Fe_{2.5}O₄.

Die bisherigen Untersuchungen [1–4] der thermischen Beständigkeit des Lithiumhexacyanoferrats(III) wurden unter sauerstoff-freien Bedingungen durchgeführt. Es wurde festgestellt, daß nach zweistufiger Abgabe des Kristallwassers (148 und 240°) die eigentliche Zersetzung bei 266° beginnt [4]. Die erste exotherme Zersetzungstufe stellt den Übergang in Lithiumhexacyanoferrat(II), Cyanoferrat(II) und Dicyan dar. Diese Teilreaktionen sind mit denen des Natrium – bzw. Kaliumhexacyanoferrats(III) identisch [5]. Bei etwa 590° geht das Lithiumhexacyanoferrat(II) in Cyanoferrat(II) und in Lithiumcyanid über; letzteres setzt sich später zu Lithiumcyanamid um [2].

In der Literatur fehlen bisher Angaben über die thermische Zersetzung des Lithiumhexacyanoferrats(III) in Gegenwart von Luft. Hier wäre die Bildung von gemischten Lithium- und Eisenoxiden des Typs $x\text{Li}_2\text{O} \cdot y\text{Fe}_2\text{O}_3$ zu erwarten, in denen das Verhältnis x/y : 5/1, 1/1 bzw. 1/5 ist. Im ersten Fall ($x : y = 5 : 1$) entstehen zwei Phasen, die gleicherweise orthorombisch sind [6]. Die Modifikation α , besitzt die Parameter: $a = 9.191$, $b = 9.142$ und $c = 9.215 \text{ \AA}$. Die Modifikation β mit den Parametern $a = 6.479$, $b = 6.472$ und $c = 4.634 \text{ \AA}$ ist oberhalb 805° beständig. Beide Modifikationen zeigen Paramagnetismus.

In der zweiten Gruppe ($x : y = 1 : 1$) befinden sich drei Phasen. Phase α (oder C) ist kubisch, die Gitterkonstante beträgt $a = 4.1575 \text{ \AA}$ [7, 8]. Sie ist eine ungeordnete Phase: die Kationenstellen sind durch Lithium- und Eisenionen statistisch besetzt. Die Phasen γ und β (oder Q1 bzw. Q2) sind tetragonal. Ihre Gitterparameter betragen: $a = 4.0471$; $c = 8.7273$ bzw. $a = 5.7760$; $c = 4.2967 \text{ \AA}$ [7, 8]. Beide sind geordnete Phasen, d.h.: jede Ionenart nimmt im Gitter einen bestimmten Platz ein.

Die dritte Oxid-gruppe ($x : y = 1 : 5$) umfaßt vier Phasen. Zwei von diesen (α und β) sind kubisch und ferromagnetisch, besitzen eine Spinellstruktur: die

Gitterkonstante ist $a = 8.329$ bzw. 8.332 \AA für die geordnete bzw. für die ungeordnete Modifikation [9–15]. Die zwei übrigen Abarten entstehen im Vakuum. Die Literatur der letzteren Phasen ist bisher sehr spärlich. Die Modifikation γ weist eine tetragonale Struktur mit den folgenden Parametern auf: $a = 6.025$ und $c = 7.534 \text{ \AA}$. Die Modifikation δ ist mit der ungeordneten Phase β isomorph, wobei a 8.501 \AA beträgt [16].

Bei der thermischen Zersetzung von Hexacyanoferraten(III) zweiwertiger Metalle können grundsätzlich zwei Temperaturbereichen, in denen ferromagnetische Zersetzungsprodukte entstehen, unterschieden werden: bei niedrigeren Temperaturen entstehen γ -Eisen(III) oxide, bei höheren ferromagnetische Ferrite (mit Ausnahme des Kadmiums, das kein ferromagnetisches Ferrit bildet [17–19]).

Experimenteller Teil

Material

Das Ausgangspräparat Lithiumhexacyanoferrat(III) wurde aus Kaliumhexacyanoferrat(III) und Lithiumchlorid durch Ionenaustausch am Austauscher Amberlit IR-120 der Firma The Rohm and Haas Co. Philadelphia USA gewonnen. Eine Säule für 100 cm^3 wurde mit Glaswatte verstopft und feucht mit Ionenaustauscher gefüllt. Danach wurde sie mit 4n Salzsäure übergossen. Nach Auswaschen des Säureüberschusses wurde Lithiumchlorid auf die Säule gegeben. Das Eluat erwies sich erst sauer, aber nach vollständigem Verdrängen des Wasserstoffionen-Gehaltes wieder neutral. Der Überschuß an Lithiumchlorid wurde mit destilliertem Wasser entfernt, dann eine Lösung von $18 \text{ g K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ in 110 cm^3 bidestilliertem Wasser auf die Säule gegeben; schließlich wurde die Säule mit 70 cm^3 bidest. Wasser nochmals gewaschen. Das Eluat dampfte man über einem Wasserbad ein. Das Produkt wurde zu Pulver zerrieben und im Dunkeln dicht verschlossen aufbewahrt.

Das auf diese Weise erhaltene Lithiumhexacyanoferrat(III) wurde nach 10 Stunden an folgenden Temperaturen erhitzt:

T°, C	—	100	120	140	160	180	200	250	300	350	400	450	500
Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
T°, C	550	600	650	700	750	800	850	900	920	925	930	950	1000
Nr.	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26

Bis 200° wurde die Erhitzung neben einem Kontaktthermometers im Trockenschrank durchgeführt, die Genauigkeit der Temperierung war etwa $\pm 1^\circ$. Über 200° erfolgte die Erhitzung in einem Muffelofen. Die Genauigkeit der mit einem Pt–Rh/Pt–Thermoelement gemessenen Temperatur kann man zu $\pm 5^\circ$ annah-

men. Die Proben von etwa 5 g wurden auf dem Boden eines Porzellantieglers ohne Deckel – um einem freien Luftzugang zu gewährleisten – so dünn-schichtig wie möglich angeordnet, und 10 Stunden lang in einen vorher zur erforderlichen Temperatur erhitzten Trockenschrank oder Muffelofen gestellt. Nach Herausnehmen wurde das Produkt in einem Exsikkator über Kalziumchlorid abgekühlt, im Mörser zerrieben und in kleinen Reagenzgläsern aufbewahrt.

Methoden

Die erhaltenen Produkte wurden den folgenden Analysemethoden unterworfen:

1. Die Röntgendiffraktogramme wurden mit einem Röntgenbeugungs-Digitalgerät des Typs Mueller-Mikro 111 bei der FeK_α -Strahlung aufgenommen.

2. Zur magnetischen Untersuchung schwach magnetischer Produkte wurde die Gouy'sche Waage angewandt.

3. Die ferromagnetischen Phasen wurden anhand ihrer spezifischen Magnetisierung in einem Magnetfeld von 7000 Oe identifiziert.

4. In den thermischen Zersetzungsprodukten von Lithiumhexacyanoferrat(III) wurden folgende Komponenten bestimmt:

– Kohlen- und Wasserstoffgehalt in einem Verbrennungsofen des Typs Gustav-Riedl.

– Stickstoffgehalt nach dem Dumas-Verfahren durch Volumenmessung in einem Azotometer.

– Eisengehalt nach dem Phenantrolin-Verfahren mit einem Spektralphotometer Specol ZY der Firma Carl Zeiss Jena bei 510 nm Wellenlänge. Zur Eichung wurden Lösungen von Mohrschem-Salz angewendet.

– Die Bestimmung des Lithiumgehaltes wurde mittels eines Flammenphotometers der Firma Carl Zeiss Jena Modell III in einer Azetylen-Luft-Flamme bei Verwendung eines Li67J-Filteres durchgeführt.

Die Lösungen zur Lithium- und Eisenbestimmung wurden durch Auflösen einer Einwaage in heißer konzentrierter Schwefelsäure und – um die eventuellen Komplexüberreste zu zersetzen – durch Abdampfen bis zum Trocknen zubereitet. Außer den Ergebnissen der Elementaranalyse wurden auch die Massenverluste der Substanz während der Erhitzung in Betracht genommen.

Das Ausgangspräparat Lithiumhexacyanoferrat(III) erhielt man in Form eines hellgelben Pulvers. Die Analyse zeigte die folgende Zusammensetzung: Li –

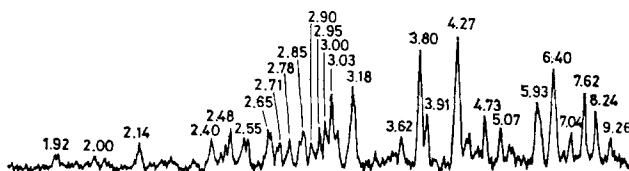


Abb. 1. Beugungsdiagramm von $\text{Li}_3\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

6.94%, Fe – 18.95%, C – 23.36%, N – 27.48%, H – 2.46%, der Rest bis zu 100% – 20.81. Diese Ergebnisse wiesen auf vier Mol Kristallwasser pro Mol Lithiumhexacyanoferrat hin. Für den Tetrahydrat-Komplex wurden die nachstehenden Werte errechnet: Li – 6.83%, Fe – 18.32%, C – 23.64%, N – 27,57% H – 2.65%, O – 20.99%.

Abbildung 1 stellt ein Röntgenbeugungsdiagramm des Ausgangspräparates $\text{Li}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ dar. Tabelle 1 enthält die aus dem Röntgendiffraktogramm

Tabelle 1

Netzebenenabstände und Reflexionsintensitäten von $\text{Li}_3\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
(Reflexionsintensitäten im prozentalem Anteil der stärksten Reflexionspitze)

$d, \text{Å}$	I	$d, \text{Å}$	I	$d, \text{Å}$	I
9.26	18	3.91	40	2.78	20
8.24	41	3.80	90	2.71	19
7.62	55	3.62	20	2.65	32
7.04	22	3.18	67	2.55	21
6.40	76	3.03	55	2.48	30
5.93	50	3.00	35	2.40	27
5.07	30	2.95	30	2.14	21
4.73	38	2.90	18	2.00	8
4.27	100	2.85	27	1.92	8

berechneten Netzebenenabstände. (In der Literatur wurden keine früheren Angaben in diesem Bereich aufgefunden).

In Tabelle 2 sind die Änderungen der Analysenwerte infolge der Masseverluste beim Erhitzen sowie die der magnetischen Suszeptibilität (χ_g) bei 4.8 kOe für die Präparate Nr. 1–7 zusammengestellt. Wie ersichtlich, entspricht keines der Präparate der Zusammensetzung eines wasserfreien Lithiumhexacyanoferrats, für

Tabelle 2

Analysenwerte und magnetische Suszeptibilität χ_g ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)
der Erwärmungsprodukte von Lithiumhexacyanoferrats (III)

Präparat Nr.	Erwärmungstemperatur, °C	Li %	Fe %	C %	N %	H %	Masseverlust %	$\chi \cdot 10^6$
1	—	6.94	18.95	23.36	27.48	2.46	—	5.6
2	100	7.10	19.16	23.40	27.56	2.45	5.65	7.9
3	120	7.28	19.47	23.58	27.62	2.45	6.15	7.9
4	140	7.99	19.62	23.68	27.76	2.45	7.92	8.3
5	160	7.38	18.64	20.60	24.33	2.88	23.88	16.2
6	180	9.28	21.49	26.34	30.50	0.68	20.92	44.4
7	200	10.20	27.15	23.38	28.04	1.01	28.72	89.4

das folgende Daten errechnet wurden: Li – 8.94%, Fe – 23.99%, C – 30.96%, N – 36.10%. Durch Vergleich der berechneten Werte mit den in der Tabelle 2 dargestellten kann man annehmen, daß die Zersetzung bei etwa 160° ihren Anfang nimmt.

Das bei 200° erhaltene Präparat Nr. 7 bildet bereits eine neue Phase, namentlich Lithiumhexacyanoferrat(II). Darauf weist der Vergleich des Beugungsdiagrammes des Präparates Nr. 7 mit dem des Lithiumhexacyanoferrats der Firma Ralph N. Emanuel Ltd. hin (Abb. 2).

Die für diesen Bereich charakteristische magnetische Suszeptibilität beginnt bei 160° steil anzusteigen, bei dieser Temperatur tritt aber auch die Zersetzung des Substanz ein.

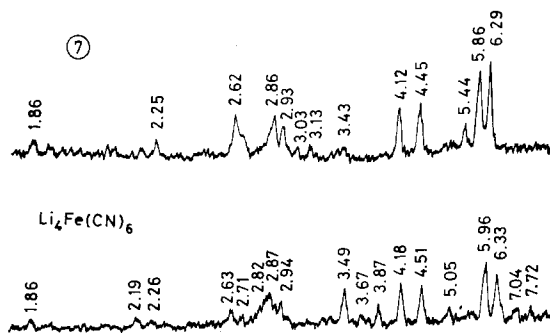


Abb. 2. Beugungsdiagramm von Präparat Nr. 7 und $\text{Li}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$

Tabelle 3

Spezifische Magnetisierung σ_{20}° ($\frac{\text{Gs} \cdot \text{cm}^3}{\text{g}}$) der Erwärmungsprodukte des Lithiumhexacyanoferrats (III) (von Präparaten Nr 8–26)

Präparat Nr.	Erwärmungs-temperatur, °C	δ_{20}	Präparat Nr	Erwärmungs-temperatur, °C	δ_{20}
8	250	5.3	17	700	0.43
9	300	10.2	18	750	0.62
10	350	7.2	19	800	0.48
11	400	2.3	20	850	0.47
12	450	1.3	21	900	0.50
13	500	2.4	23	925	2.6
14	550	12.1	25	950	8.8
15	600	9.1	26	1000	6.6
16	650	1.2			

In Tabelle 3 wurden die Messergebnisse der spezifischen Magnetisierung der Präparate Nr. 8–26 dargestellt, die man zwischen 250–1000° gewann. Diese Resultate wurden ebenfalls in Form eines Diagramms wiedergegeben (Abb. 3). Wie daraus zu entnehmen ist, kann man den Verlauf der magnetischen Eigenschaften in die folgenden Bereiche einteilen:

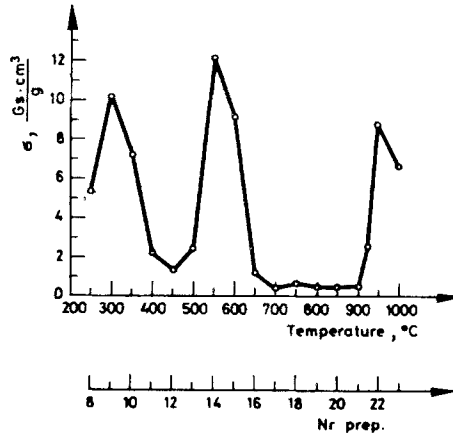


Abb. 3. Magnetisierungskurve der Zersetzungsprodukte von Lithiumhexacyanoferrat (III)

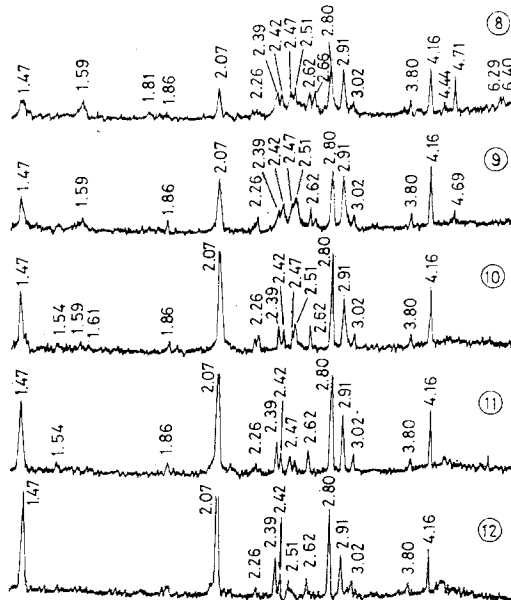


Abb. 4. Röntgenaufnahmen der thermischen Zersetzungsprodukte von Lithiumhexacyanoferrat (III) im ersten ferromagnetischen Bereich

1. erster ferromagnetischer Bereich für Präparate 8–12, die zwischen 250–400° gewonnen wurden;
2. zweiter ferromagnetischer Bereich für Präparate 13–16, die man zwischen 500–650° erhielt;
3. schwach magnetischer Bereich für Präparate 17–21, die sich zwischen 700–900° bilden;
4. dritter ferromagnetischer Bereich für Präparate 23–26, deren Bildungstemperatur zwischen 925–1000° fällt.

In Abbildung 4 sind die Röntgendiffraktogramme der zum ersten ferromagnetischen Bereich gehörenden Präparate 8–12 zu sehen. Man kann hier Linien erkennen, die für die Phasen Lithiumkarbonat, Lithiumferrit LiFeO_2 und $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$

Tabelle 4

Analysenwerte der Erwärmungsprodukte des Lithiumhexacyanoferrats(III)
(von Präparaten Nr 8–12)

Präparat Nr.	Erwärmungstemperatur, °C	Li %	Fe %	C %	N %	H %	Masseverlust %
8	250	9.15	26.89	10.38	10.43	0.44	29.81
9	300	9.90	27.58	7.50	3.19	0.10	33.62
10	350	10.35	31.03	7.03	0.38	0.09	38.11
11	400	11.50	32.18	6.32	0.18	0.07	39.44
12	450	11.25	31.72	6.68	0.07	0.07	37.25

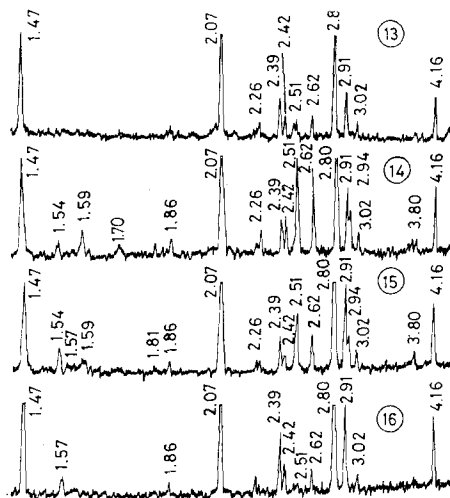


Abb. 5. Röntgenaufnahmen der thermischen Zersetzungsprodukte von Lithiumhexacyanoferrat (III) im zweiten ferromagnetischen Bereich

charakteristisch sind. Der Anstieg und danach der Abfall der Hauptlinienintensität auf den nacheinanderfolgenden Beugungsbildern des γ -Eisen(III)-oxids ($d_{211} = 2.51 \text{ \AA}$) steht mit dem Anstieg und nachfolgenden Abfall der Sättigungsmagnetisierung dieser Präparate in Einklang.

Tabelle 4 enthält Analysenwerte und Masseverluste für die Präparate 8–12. Es ist beachtenswert, daß der Stickstoffgehalt bis zum Präparat Nr. 9 gebunden bleibt. Bei etwa 450° geht die Magnetisierungskurve (Abb. 3) in ein tiefes Minimum über, danach steigt sie wieder bis zum zweiten ferromagnetischen Bereich. In Abbildung 5 sind die Beugungsbilder der Präparate Nr. 13–16 dargestellt, die im Temperaturbereich $500\text{--}650^\circ$ erhalten wurden. Bemerkbar sind die Linien von Lithiumkarbonat, Lithiumferrit LiFeO_2 sowie die der Spinellphase, d.h. des Ferrosinells $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$ der diesmal statt des γ -Eisen(III)-oxids auftritt. Das bei etwa 450° sichtbare Minimum der Magnetisierung ist mit dem Schwund und einem erneuten Anstieg der Spinellphase-Linienintensität, die in den Beugungsbildern auftritt, verbunden. Im zweiten ferromagnetischen Bereich liegt das Maximum des Ferromagnetismus bei 550° ; danach zeigt die Magnetisierungskurve eine scharfe Senkung, und gelangt bei 700° zu einem Minimum. Gleichzeitig beobachtet man in den Beugungsbildern einen Spinellphasen-Linienschwund. Die Ergebnisse der chemischen Analyse sind in Tabelle 5 zusammengefaßt.

Tabelle 5

Analysenwerte der Erwärmungsprodukte des Lithiumhexacyanoferrats(III)
(von Präparaten 13–16)

Präparat Nr.	Erwärmungs- temperatur, $^\circ\text{C}$	Li %	Fe %	C %	N %	H %	Masseverlust, %
13	500	11.30	32.79	6.92	0.12	0.06	36.79
14	550	11.00	31.81	7.79	0.00	0.07	34.84
15	600	10.80	33.72	6.85	0.00	0.04	36.27
16	650	11.15	35.54	4.33	0.00	0.02	39.87

Tabelle 6

Analysenwerte der Erwärmungsprodukte des Lithiumhexacyanoferrats(III)
(von Präparaten 17–21)

Präparat Nr.	Erwärmungs- temperatur, $^\circ\text{C}$	Li %	Fe %	C %	N %	H %	Masseverlust, %
17	700	8.90	49.99	3.39	0.00	0.02	48.25
18	750	7.80	52.72	0.00	0.00	0.00	50.92
19	800	7.80	56.12	0.00	0.00	0.00	55.35
20	850	7.95	55.35	0.00	0.00	0.00	55.68
21	900	7.50	59.05	0.00	0.00	0.00	55.81

Zwischen 700 und 900° ist ein schwach magnetischer Bereich wahrzunehmen. Abbildung 6 enthält die Beugungsbilder der Präparate 17–21, die sich bei diesen Temperaturen gebildet haben. In den zwei ersten sind Linien sichtbar, die zum Lithiumferrit LiFeO_2 sowie zum Lithiumkarbonat gehören. In den letzten drei sieht man nur die Ferritlinien. Die chemischen Analysenwerte und Massenverluste für den schwach ferromagnetischen Bereich sind in Tabelle 6 zusammengestellt.

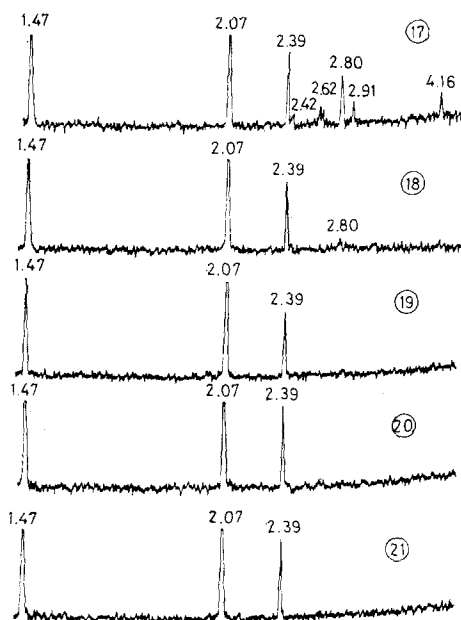


Abb. 6. Röntgenaufnahmen der thermischen Zersetzungsprodukte von Lithiumhexacyanoferrat (III) im schwach magnetischen Bereich

Tabelle 7

Analysenwerte der Erwärmungsprodukte des Lithiumhexacyanoferrats(III)

Präparat Nr.	Erwärmungstemperatur, °C	Li %	Fe %	C, N, H %	Masseverlust, %
23	925	7.15	62.26	0.00	—
25	950	6.60	58.36	0.00	56.31
26	1000	6.80	55.14	0.00	56.21

Es soll betont werden, daß der Lithiumgehalt in diesen Präparaten kleiner ist, als dies aus dem Masseverlust hervorgehe. Der Grund dieses ist das Einschmelzen des Lithiums in das Porzellanmaterial des Tiegels. Diese Erscheinung machte auch anderen Forschern verschiedene Schwierigkeiten [7, 20].

Über 900° erscheinen in den Beugungsbildern – neben den weiterhin anwesenden Ferrit-Linien – wieder die Reflexionen der Spinellphase (Abb. 7). Gleichzeitig läßt sich ein Anstieg der magnetischen Suszeptibilität beobachten. Dieser dritte ferromagnetische Bereich ist zweifellos mit einem Li-mangel verbunden, das – abgesehen

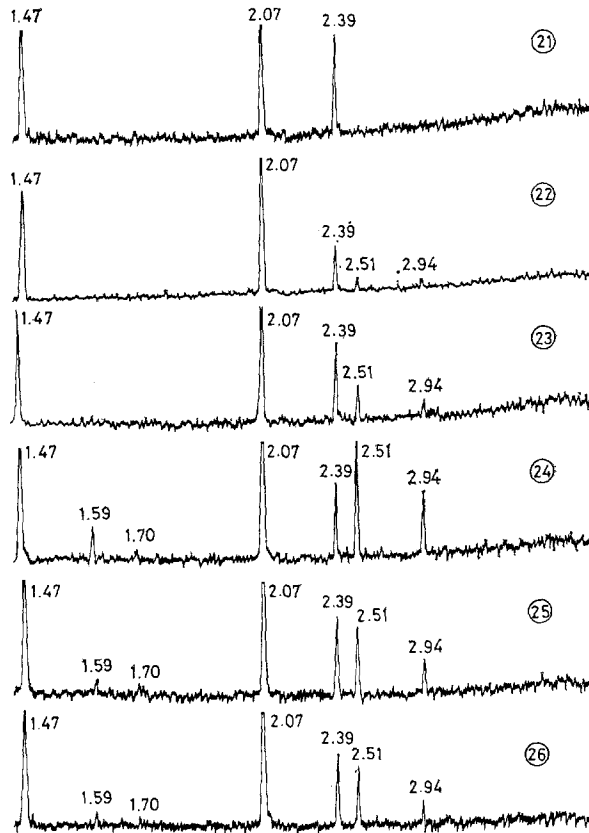


Abb. 7. Röntgenaufnahmen der thermischen Zersetzungsprodukte von Lithiumhexacyanoferrat(III) im dritten ferromagnetischen Bereich

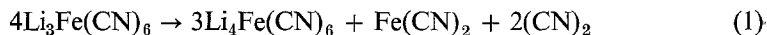
vom Einschmelzen in das Porzellan – dazu bei diesen Temperaturen auch noch flüchtig ist [21]. Der Lithium-Ferrosinellgehalt sowie der Ferromagnetismus dieser Präparate erreicht bei etwa 950° ein Maximum. Die Ergebnisse der chemischen Analyse und die Massenverluste im Laufe der Erhitzung für die Präparate des dritten ferromagnetischen Bereiches sind in Tabelle 7 ersichtlich.

Diskussion der Ergebnisse

Die Gewinnung von Lithiumhexacyanoferrat(III) in Form des Tetrahydrats bestätigt die Angaben von Meyer [22], der diese Verbindung erstmalig hergestellt

hatte. Ein Übergang zu Hexacyanoferrats(II) während der thermischen Zersetzung wurde ebenfalls wie beim Kaliumhexacyanoferrat(III) beobachtet [5, 23].

Man kann also den folgenden Reaktionsverlauf annehmen:



Für die festen Produkte dieser Reaktion erhielt man folgende Analysenwerte: Li – 10.07%, Fe – 27.01%, C – 29.05% und N – 33.87%. Der Lithium- und Eisengehalt stimmt mit den berechneten Werten gut überein, dagegen sind die Werte für Kohlenstoff und Stickstoff etwas niedriger. Annehmlich leidet das Cyanoferrat(II) – mit Rücksicht auf die Durchführungsweise der thermischen Bearbeitung – eine Zersetzung, wobei es in Eisen(III)-oxid mit kleinen Kristalliten übergeht. Daher ist auch der Rest bis 100% ein wenig größer als er aus dem Wasserstoffgehalt zu erwarten wäre, der im Präparat infolge wiederholter Befeuchtung vorhanden ist. Der Massenverlust während der Reaktion 1 beträgt im Verhältnis zum tetrawässrigen Ausgangspräparat 26.26%. Praktisch erhält man eine um 2.46% größeren Verlust, der sich ebenfalls mit der teilweise Zersetzung des Cyanoferrats erklären läßt.

Zwischen 250 und 450° tritt der "erste ferromagnetische Bereich" auf. In diesem Bereich wurde röntgenographisch die Bildung von drei Phasen bewiesen: Lithiumkarbonat, Lithiumferrit und die der Spinellphase, davon die letzteren natürlich ferromagnetisch sind. Die in den thermischen Zersetzungprodukten des Lithiumhexacyanoferrats auftretenden Elemente können drei in Spinellstruktur kristallisierende Verbindungen erzeugen. Und zwar: Magnetit, γ -Eisen(III)-oxid und Lithium-Ferrosinell. Diese Phasen sind röntgenographisch praktisch nicht unterscheidbar. Das Auftreten von Magnetit kann man ausschließen, weil er sich während einer anhaltenden Erhitzung bei freiem Luft bereits bei etwa 220° zu γ -Eisen(III)-oxid oxidieren müßte [24]. Dagegen entsteht der Lithium-Ferrosinell erst bei etwa 500 [25] oder gar 550° [26], d. h. bei wesentlich höheren Temperaturen. Man kann also annehmen, daß die den Ferromagnetismus verursachende Spinellphase in ersten ferromagnetischen Bereich das γ -Eisen(III)-oxid ist.

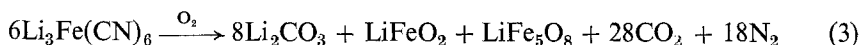
Bei etwa 400° geht das γ -Fe₂O₃ in die α -Modifikation über. Die Temperaturstelle dieses Überganges liegt nach verschiedenen Autoren bei etwa 300° [26]. Dieser Vorgang wird vom Abfall der magnetischen Suszeptibilität begleitet. Der entstehende Hämatit reagiert mit Lithiumkarbonat und erzeugt den Ferrit LiFeO₂. Nach Fayard beginnt diese Reaktion bei 400° [7]. Deswegen treten auch im Beugungsbild des Präparates Nr. 12 (gewonnen bei 450°) – das in den magnetischen Eigenschaften ein Minimum zeigt – keine Hämatitlinien auf. Für den Reaktionsverlauf bei dieser Temperatur kann folgende Gleichung angegeben werden:



Man konnte für die festen Reaktionsprodukten der Gleichung 2 folgende Analysenwerte rechnen:

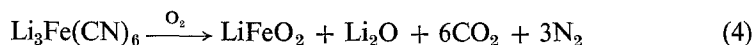
Li – 12.34%, Fe – 33.11%, C – 7.12% und O – 47.43%.

Der Massenverlust während der Erhitzung soll im Verhältnis zum tetrawässrigen Ausgangspräparat 44.67% betragen. Die Analyse ergab einen etwas kleineren Gehalt an Lithium, Eisen und Kohle, bzw. einen etwas größeren Sauerstoffgehalt (Rest bis zu 100%). Ebenfalls wurde ein niedrigerer Massenverlust festgelegt als der berechnete Wert. Demzufolge ist obige Reaktion mit gewisser Reserve aufzunehmen. Ab 500° erfolgt eine Stabilisierung des γ -Eisen(III)-oxids durch Lithiumionen. Es bildet sich ein Ferrosinell mit der Formel LiFe_5O_8 . Der zweite ferromagnetische Bereich beginnt bei 550°. Für die Reaktion unter dem Maximum dieses Bereiches können mehrere Gleichungen vorgeschlagen werden, z. B.:



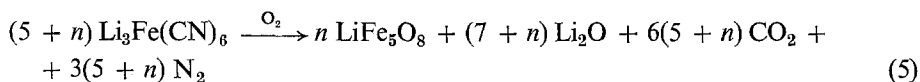
Zum Beweis der in Gleichung 3 gebildeten festen Phasen müßte eine quantitative röntgenographische Analyse durchgeführt werden; ohne diese kann die obige Gleichung nur als eine wahrscheinliche angesehen werden.

Mit Erhöhung der Temperatur reagiert immer mehr Lithiumoxid mit Eisen, wodurch der Lithium-Ferrosinell ab etwa 700° verschwindet und das gesamte Eisen nunmehr Ferrit LiFeO_2 bildet. Im nächsten schwach magnetischen Bereich läuft die Reaktion nach folgender Gleichung ab:



Für die festen Rückstände dieser Reaktion wurde der Elementgehalt zu: Li – 16.70%, Fe – 44.80%, O – 38.50% berechnet. Der Massenverlust während der Erhitzung soll 59.43% betragen. Legt man jedoch zugrunde, daß das Lithiumoxid in den Reaktionsprodukten abnimmt (durch Einschmelzen in den Porzellantiegel), so beträgt der Elementgehalt im Lithiumferrit die folgenden Werte: Li – 7.32%, Fe – 58.92%, O – 33.76%. Der Massenverlust ist in solchem Fall 68.91%. Die zweite Reihe der errechneten Werte liegt den analytischen Ergebnissen wesentlich näher, obwohl sie ein wenig höher als der errechnete Lithiumgehalt und Rest bis zu 100% ist. Der niedrigere Eisengehalt spricht dafür, daß ein Teil des Lithiums im Präparat verblieb. Ein weiterer Abfall des Lithiumgehaltes bei Erhöhung der Gewinnungstemperatur führt zum Lithiummangel im Ferrit. Die verursacht ein wiederholtes Auftreten des Lithium-Ferrosinells und zugleich den Ferromagnetismus der Präparate.

Der dritte ferromagnetische Bereich beginnt bei etwa 920°. Die Reaktionsprodukte bestehen aus zwei Phasen: aus Lithiumferrit LiFeO_2 und aus Ferrosinell LiFe_5O_8 . In Abhängigkeit vom Verhältniss der festen Komponenten kann die Reaktion mit der allgemeinen Gleichung



beschrieben werden.

Infolge des Einschmelzens des Lithiums in das Porzellan konnten korrekte Analysenwerte im allgemeinen nicht erhalten werden. Den Eisengehalt als Grund-

lage angenommen, erhielt man für das Präparat Nr. 23 (925°) eine verhältnismässig gute Übereinstimmung; setzt $n = 7$ ein so ergeben sich die Analysenwerte zu: Li – 5.15%, Fe – 62.19%, C – 32.66%, Massenverlust – 70.54%.

Wenn nun der Ferrosinell sich im Präparat infolge einer Lithiumsublimation bildet, so kann angenommen werden, daß mit dem Temperaturanstieg der Lithiummangel zunimmt und n abfallen wird. In Wirklichkeit ist das nicht der Fall. Der Ferrosinellgehalt geht in den Präparaten bei etwa 950° in ein Maximum über und beginnt danach abzunehmen. Dieser unerwartete Verlauf kann lediglich mit einer Veränderung des Reaktionsmechanismus erklärt werden. Beim Erhitzen von Lithiumferrit bemerkte Allpress [15], daß Ferrosinelle erst nach einer 65-stündigen Erhitzung bei 1000° entstehen. In vorliegender Arbeit wurde die Bildung dieser Verbindung bereits bei 920° nach 10-stündiger Erhitzung bemerkt. Hieraus kann man schließen, daß das Lithium im gegenwärtigen Fall nicht im Ferrit, sondern im Karbonat abnimmt. Das Ausgangspräparat Lithiumhexacyanoferrat(III) zerlegt sich zuerst in Lithiumkarbonat und Eisentrioxid, aus denen die Ferritsynthese erst später erfolgt, und dadurch, daß das Lithium in den Tiegel eingeschmolzen ist und ferner noch sublimierte – findet auch die Ferrosinellsynthese statt. Über 930° verläuft die Ferritsynthese schneller als das Einschmelzen oder die Sublimierung des Lithiums. Damit klärt sich also der allmähliche Schwund des Ferrosinells bei höheren Temperaturen. Es muß hier noch daran erinnert werden, daß das Lithiumhexacyanoferrat (III) jedesmal in einen vorher zur erforderlichen Temperatur aufgeheizten Ofen gestellt wurde. Sollte die Erhitzung nach einer stufenweisen Temperaturerhöhung erfolgen, so würde die Menge der Spinellphase wahrscheinlich weiterhin ansteigen.

Literatur

1. L. HACKSPILL and H. J. PINCK, *Bull. Soc. Chim. France*, 49 (1931) 54.
2. A. PERRET and A. GISLON, *Bull. Soc. Chim. France*, 53 (1933) 283.
3. G. B. SEIFER and Z. A. TARASOWA, *Zh. Neorgan. Khim.*, 15 (1970) 2577.
4. M. M. CHEMBERLAIN and A. F. GREENE, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 25 (1963) 1471.
5. B. MOHAI, *J. Thermal Anal.*, 3 (1971) 403.
6. G. DEMOISSON, F. JEANNOT, C. GLEITZER and J. AUBRY, *Compt. Rend., Ser. C.*, 272 (1971) 458.
7. M. FAYARD, *Ann. Chim.*, 6 (1961) 1279.
8. J. C. ANDERSON and M. SCHIEBER, *Acta Cryst.*, A16 (1963) 21.
9. E. KATO, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 31 (1958) 108.
10. E. KATO, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 31 (1958) 113.
11. E. KATO, *Bull. Chem. Soc. Japan.*, 31 (1959) 586.
12. E. KATO, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 32 (1959) 631.
13. J. J. WISZNIEWSKI, B. G. ALAPIN, S. W. LISAK and W. N. SKRIPAK, *Kristallografija*, 13 (1968) 1079.
14. Y. A. RIEZNICKIJ, S. E. FILIPOWA and JU. G. MIETLIN, *Zh. Fiz. Khim.*, 45 (1971) 1086.
15. J. G. ALLPRESS, *J. Mat. Sci.*, 6 (1971) 313.
16. M. SCHIEBER, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 26 (1964) 1363.
17. W. WOLSKI and M. TARZYŃSKY, U. POLITAŃSKA and A. KWIATKOWSKI, *Monatsh. Chem.*, 96 (1965) 795.

18. W. WOLSKI, U. POLITAŃSKA, B. PORAWSKI and A. BOCHYŃSKA, *Zh. Neorgan. Khim.*, 10 (1965) 2693.
19. W. WOLSKI and K. SWIATLAK, *Zh. Neorgan. Khim.*, 16 (1971) 1954.
20. G. B. SEIFER, *Zh. Neorgan. Khim.*, 7 (1962) 1242.
21. AMEMIYA MASAHIRO, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 34 (1972) 3405.
22. J. MEYER, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, 115 (1921) 203.
23. W. WOLSKI and B. PORAWSKI, *J. Thermal Anal.*, 7 (1975) 139.
24. W. P. OSMOND, *Proc. Phys. Soc.*, B67 (1954) 875.
25. N. N. OLEJNIKOW, J. W. RADOMSKI and JU. D. TRETJAKOW, *Wiestnik Mosk. Univ. Chim.*, 14 (1973) 345.
26. M. R. COLLONGUES, *Compt. Rend.*, 241 (1955) 1577.

RÉSUMÉ — La décomposition thermique du ferricyanure de lithium dans l'air conduit à des produits ferromagnétiques dans trois intervalles de température: 250—400°, 500—650° et 925—1000°. Par diffraction des rayons X et mesures magnétiques, on montre que lors de la première étape de décomposition c'est l'oxyde γ -Fe₂O₃ qui est responsable des propriétés ferromagnétiques des produits de décomposition, tandis que pour les deux autres étapes, le ferromagnétisme est dû à la présence de ferrite de lithium de formule Li_{0,5}Fe_{2,5}O₄.

ZUSAMMENFASSUNG — Die thermische Zersetzung von Lithiumhexacyanoferrat (III) in Luft führt in drei Temperaturbereichen, d.h. zwischen 250 und 400°, 500 und 650° und 925 und 1000° zur Bildung ferromagnetischer Produkte. Durch Röntgendiffraktionsuntersuchung und magnetische Messungen wurde bewiesen, daß im ersten Temperaturbereich γ -Fe₂O₃ die für die ferromagnetischen Eigenschaften der Zersetzungsprodukte verantwortliche Phase ist, während in den anderen Bereichen diese Eigenschaften durch Lithiumferrit der Formel Li_{0,5}Fe_{2,5}O₄ verursacht werden.

Резюме — Термическое разложение гексациано-железо(III)-кислого лития в воздушной атмосфере приводит к образованию ферромагнитных веществ при трех температурных интервалах: между 250—400°, 500—650° и 925—1000°. Рентгено-дифракционные исследования, а также магнитные измерения показали, что в первом температурном интервале фазой, вызывающей ферромагнитные свойства продуктов разложения, является γ -Fe₂O₃. В других температурных интервалах эти свойства были обусловлены присутствием феррита лития с формулой Li_{0,5}Fe_{2,5}O₄.