

THERMOLYSE VON CYANOKOMPLEXEN, VI*
DERIVATOGRAPISCHE UNTERSUCHUNG VON ALKALI-HEXA UND
ALKALI-PENTACYANOFERRATEN

B. MOHAI

*Institut für Allgemeine und Anorganische Chemie der Universität für Chemische Industrie,
Veszprém, Ungarn*

(Eingegangen am 15. März 1971)

Some representatives of alkali hexa- and pentacyanoferrates (ammine, aquo and nitroprussiate) were investigated by a Derivatograph. The natures of the thermal decomposition reactions were clarified by determining the weight losses and gaseous decomposition products. The iron(III) compounds underwent an intramolecular redox reaction with the formation of cyanogen in two steps, the first of which was exothermic and the second endothermic, to form iron(II) cyanoferrate(II). With amminepentacyano and aquopentacyano ferrates the decomposition started unusually in the inner co-ordination sphere: the so-called water of crystallization was released only after the foreign ligand had been removed. The temperatures of decomposition and also the heats of reaction were determined (kcal/mole of complex) and were compared.

Abgesehen von einigen früheren Arbeiten [1–5], sind erst in den letzten Jahren Publikationen erschienen, die sich mit der thermischen Zersetzung von Übergangsmetall-Cyanokomplexen befaßten. Von grundlegender Bedeutung unter diesen ist die Veröffentlichung von Chamberlain und Greene [6], in der die Zersetzung zahlreicher Alkali- und Erdalkali-Cyanometallate (in erster Linie Cyanoferrate) mit den Methoden der Differential-Thermoanalyse und der dynamischen Gasentwicklung untersucht wird. Die genannten Autoren stellten im allgemeinen fest, daß die Eisen(III)-Komplexe sich bei niedrigeren Temperaturen zersetzen als die entsprechenden Eisen(II)-Verbindungen. Die Erscheinung wurde vor allem im Zusammenhang mit der Reduzierbarkeit des Zentralatoms erklärt.

Seifer untersuchte fast ausschließlich Cyanoferrat(II)-Komplexe [7–9]. Besonders können seine auf höhere Temperaturen bezüglichen, auch röntgenographisch unterstützten Festlegungen bei derartigen Forschungen verwertet werden.

Im Falle der Alkali-Cyanoferrate waren in erster Reihe die unter 500° ablaufenden Prozesse interessant, da die bei höheren Temperaturen eintretenden Zersetzungsreaktionen schon bei der Untersuchung der Cyanometallat-Säuren [10, 11] und ihrer Ammoniumsalze [11, 12] geklärt wurden. Bei den letzteren Verbindungsgruppen werden nämlich ausnahmslos gasförmige Zersetzungsprodukte abgespalten, wodurch die störende Wirkung der festen Rückstände bzw. der zurückbleibenden Alkalisalzschmelzen auch in der Endphase des Zersetzungs-vorganges beseitigt werden konnte.

* V. Mitteilung: B. Mohai und L. Bagyin, *J. Inorg. Nucl. Chem.* (im Druck)

Meßmethode

Die Thermolyse der Alkali-Cyanoferrate wurde mit einem Derivatographen Typ MOM G-425 untersucht [13, 14]. Diese Einrichtung ermöglicht bekanntlich die gleichzeitige Aufnahme sämtlicher thermischen Kurven aus derselben Probe.

Bei der Auswertung der TG-Kurven wurden die gemessenen Gewichtsverluste auf 1 Mol des eingewogenen Komplexes bezogen angegeben. Die abgespaltenen flüchtigen Zersetzungsprodukte konnten durch Analyse der Gasphase identifiziert bzw. bestimmt werden. Da die thermische Zersetzung der Cyanoferrate auch vom Gesichtspunkt der Wärmebilanz quantitativ untersucht werden sollte, mußte die Einrichtung vorher kalibriert werden.

Zur Eichung der DTA-Kurven wurden die bekannten Schmelzwärmen von Benzoesäure, Silbernitrat und Natriumnitrat angewandt [15]. Die Äquivalenzfaktoren für Wärme-Fläche nahmen mit Erhöhung der Temperatur stufenweise zu, d.h. die Empfindlichkeit des Systems wird in Richtung der höheren Temperaturen kleiner. Deswegen wurde die Einrichtung einerseits bei verschiedenen Temperaturen (in Abständen von etwa 100°) kalibriert, andererseits wurden für Zersetzungsprozesse über 350° Reaktionswärmewerte nicht angegeben. Die Temperaturabhängigkeit der Äquivalenzfaktoren erwies sich mit guter Näherung als linear, wodurch die Faktorenwerte zwischen 80 und 350° durch Inter- bzw. Extrapolieren (der durchschnittlichen Reproduzierbarkeit der Zersetzungstemperaturen entsprechend) für je 5° berechnet werden konnten. Die Derivatogramme wurden bis zum Temperaturmaximum von 600° mit einer Aufheizgeschwindigkeit von 5°/Min aufgenommen.

Um die Genauigkeit der Messungen zu steigern, wurden die Mengen der Prüfsubstanzen so gewählt, daß die von den erhaltenen DTA-Kurven begrenzten Flächen annähernd denen der Kalibrationskurven entsprechen. Im Falle der Alkali-Cyanoferrate waren dazu Einwägungen von 200–500 mg (0.1–1.5 mMol) nötig. Die Derivatogramme der Bezugs- und Prüfsubstanzen wurden immer mit gleichen Inertstoffmengen (500 mg Al_2O_3) aufgenommen [16].

Meßergebnisse

Im Laufe der thermischen Zersetzung der Alkali-Hexa- und -Pentacyanoferrate (Prussiate) können im niedrigeren Temperaturbereich folgende Teilvorgänge auftreten:

1. Wasserabgabe bei den Kristallwasser enthaltenden Modifikationen,
2. Dicyanbildung durch intramolekulare Oxydation-Reduktion im Falle der Eisen(III)-Komplexe,
3. Abspaltung des Fremdliganden (NH_3 , H_2O , NO) bei den Prussiaten bzw. – abhängig von der Zusammensetzung des vorliegenden Komplexes – zwei oder zufallsweise auch alle drei der obigen Reaktionstypen.

Die auf die untersuchten Verbindungsgruppen bezüglichen Meßergebnisse sind in Tabelle 1 und 2 zusammengefaßt. In der ersten Spalte der Tabellen wurde

Tabelle 1
Stöchiometrische und thermische Daten der Zersetzung von Alkali-Hexacyanoferraten

Verbindung	Zersetzungstemperatur, °C	Gewichtsabnahme, g/Mol	Gasförmiges Zersetzungsprodukt, Mol ⁻¹	ΔH , Kcal/Mol	$\Delta H/n$	Bemerkung
$\text{Na}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$	60, 85 105	—	—	—	—	Doppelstufe, sehr stark, scharf: endotherm
$\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$	Σ :	176	(3 + 7) H_2O (180)	89.0	8.9	
	80, 100	53.8	3 H_2O (54)	25.8	8.6	stark, scharf: endotherm
$\text{Na}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	90, 125	36.1	2 H_2O (36)	18.4	9.2	mittelm. scharf: endotherm
	~ 200	—	—	—	—	Modifikationsänderung, schwach: exotherm
$\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	240, 275	15.5	0.3 (CN) ₂ (15.6)	-7	~ -25	mittelm. scharf: exotherm
	~ 290	—	—	—	—	Modifikationsänderung, schwach: exotherm
	340, 365	15.4	0.3 (CN) ₂ (15.6)	-11.0	~ -35	mittelm. scharf: exotherm
	~ 450	10.6	0.2 (CN) ₂ (10.4)	—	—	schwach, flach: endotherm

Tabelle 2
Stöchiometrische und thermische Daten der Zersetzung von Alkali-Pentacyanoferraten

Verbindung	Zersetzungs- temperatur °C	Gewichts- abnahme g/Mol	Gasförmiges Zersetzungsprodukt Mol ⁻¹	ΔH Kcal/Mol	$\Delta H/n$	Bemerkung
$\text{Na}_3[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NH}_3] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$	50, 80	17.5	1 NH_3 (17)	~7	~7	schwach, flach: endotherm stark, scharf: endotherm Modifikationsänderung, schwach: exotherm {Dreierst. schwach: endotherm schwach, flach: endotherm {mittelm. breit: exotherm Schwach, breit: endotherm {Doppelstufe, stark, scharf: endotherm Modifikationsänderung, schwach: exotherm {Doppelst. mittelm.: endotherm mittelm. scharf: exotherm schwach, breit: endotherm scharf, stark: endotherm mittelm. scharf: endotherm
	120, 155	54.2	3 H_2O (54)	39.5	13.2	
	~350	—	—	—	—	
$\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NH}_3] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	70, 105	~15	1 NH_3 (17)	—	—	schwach, flach: endotherm stark, scharf: endotherm Modifikationsänderung, schwach: exotherm {Dreierst. schwach: endotherm schwach, flach: endotherm {mittelm. breit: exotherm Schwach, breit: endotherm {Doppelstufe, stark, scharf: endotherm Modifikationsänderung, schwach: exotherm {Doppelst. mittelm.: endotherm mittelm. scharf: exotherm schwach, breit: endotherm scharf, stark: endotherm mittelm. scharf: endotherm
	130, 160	~35	2 H_2O (36)	—	—	
	175, 200	15.5	0.3 $(\text{CN})_2$ (15.6)	-6	~ -20	
	240, 280	10.5	0.2 $(\text{CN})_2$ (10.4)	—	—	
$\text{Na}_3[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{H}_2\text{O}] \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	60, 85	127	(1 + 6) H_2O (126)	50.4	7.2	schwach, flach: endotherm stark, scharf: endotherm Modifikationsänderung, schwach: exotherm {Dreierst. schwach: endotherm schwach, flach: endotherm {mittelm. breit: exotherm Schwach, breit: endotherm {Doppelstufe, stark, scharf: endotherm Modifikationsänderung, schwach: exotherm {Doppelst. mittelm.: endotherm mittelm. scharf: exotherm schwach, breit: endotherm scharf, stark: endotherm mittelm. scharf: endotherm
	125		—	—	—	
	~345		—	—	—	
$\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{H}_2\text{O}]$	80, 120	17.9	1 H_2O (18)	11.3	11.3	schwach, flach: endotherm stark, scharf: endotherm Modifikationsänderung, schwach: exotherm {Dreierst. schwach: endotherm schwach, flach: endotherm {mittelm. breit: exotherm Schwach, breit: endotherm {Doppelstufe, stark, scharf: endotherm Modifikationsänderung, schwach: exotherm {Doppelst. mittelm.: endotherm mittelm. scharf: exotherm schwach, breit: endotherm scharf, stark: endotherm mittelm. scharf: endotherm
	160, 185	15.5	0.3 $(\text{CN})_2$ (15.6)	-6	~ -20	
	250, 290	10.5	0.2 $(\text{CN})_2$ (10.4)	—	—	
	140, 175	35.9	2 H_2O (36)	27.9	13.9	
$\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	305, 330	55.8	1 $\text{NO} + 0.5$ $(\text{CN})_2$ (56)	12.0	(—)	schwach, flach: endotherm stark, scharf: endotherm Modifikationsänderung, schwach: exotherm {Dreierst. schwach: endotherm schwach, flach: endotherm {mittelm. breit: exotherm Schwach, breit: endotherm {Doppelstufe, stark, scharf: endotherm Modifikationsänderung, schwach: exotherm {Doppelst. mittelm.: endotherm mittelm. scharf: exotherm schwach, breit: endotherm scharf, stark: endotherm mittelm. scharf: endotherm

die Zusammensetzung, in der zweiten die Zersetzungstemperatur der Komplexe angegeben. Der allgemeinen Konvention entsprechend, wurde bei endothermen Vorgängen die sog. Spitzentemperatur, bei exothermen Reaktionen die Temperaturstelle der beginnenden Gewichtsabnahme als Zersetzungstemperatur betrachtet (kursiv gedruckt).

Die dritte Spalte der Tabellen stellt die von den TG-Kurven abgelesenen Gewichtsabnahmen dar, bezogen auf 1 Mol des Originalkomplexes. In der vierten Spalte sind die vom Komplex abgespaltenen gasförmigen Zersetzungsprodukte

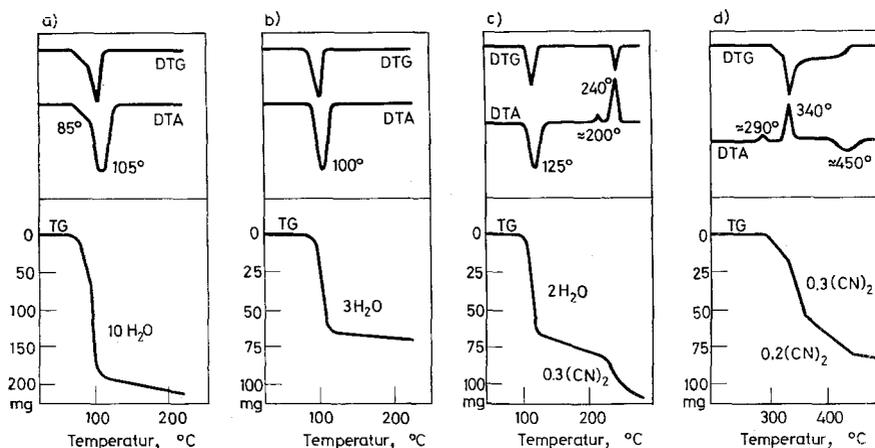


Abb. 1. Derivatogramme der Alkali-Hexacyanoferrate: a) $\text{Na}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$; b) $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$; c) $\text{Na}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$; d) $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$

(bzw. die analytisch gefundenen Komponenten) angeführt. Sofern den thermischen Stufen eindeutige Reaktionen zugeschrieben werden konnten, so wurde auch die Molzahl des Zersetzungsproduktes sowie der theoretische Gewichtsverlust angegeben (letzterer in Klammern).

Die aufgrund der DTA-Kurven bestimmten Reaktionswärmen enthält die fünfte Spalte. Um die entsprechenden Wärmeeffekte der einzelnen Komplexe untereinander zu vergleichen, wurde auch die auf 1 Mol der fraglichen Gaskomponente entfallende Wärmemenge ($\Delta H/n$) angeführt. Diese Angaben dürfen aber – besonders bei mehrstufigen Reaktionen – nur als Annäherungswerte betrachtet werden. Bilden sich in derselben Stufe verschiedene gasförmige Produkte (Tabelle 2, Prussiate), so wäre die Angabe der erwähnten Durchschnittswerte formal, daher wurden sie auch weggelassen. Als Bemerkung wurde noch der Ablauf der DTA-Kurven kurz charakterisiert.

Die in Tabelle 1 und 2 angegebenen Daten sind Mittelwerte von 3–5 Parallelversuchen, wobei ein jedes Derivatogramm mit separat hergestellter Probe aufgenommen wurde. Der Fehler der stöchiometrischen Angaben ist durch Vergleich

der Spalten 3 und 4 unmittelbar zu sehen. Die Zersetzungstemperaturen konnten in jedem Fall innerhalb von 5°, die Reaktionswärmen der Entwässerungsprozesse innerhalb von 5% reproduziert werden; auch die Reproduzierbarkeit der Wärmeeffekte anderer Reaktionstypen war im allgemeinen günstiger als 10%. Falls die Unsicherheit der ΔH -Werte die obigen Fehlergrenzen übertraf, wurde dies in

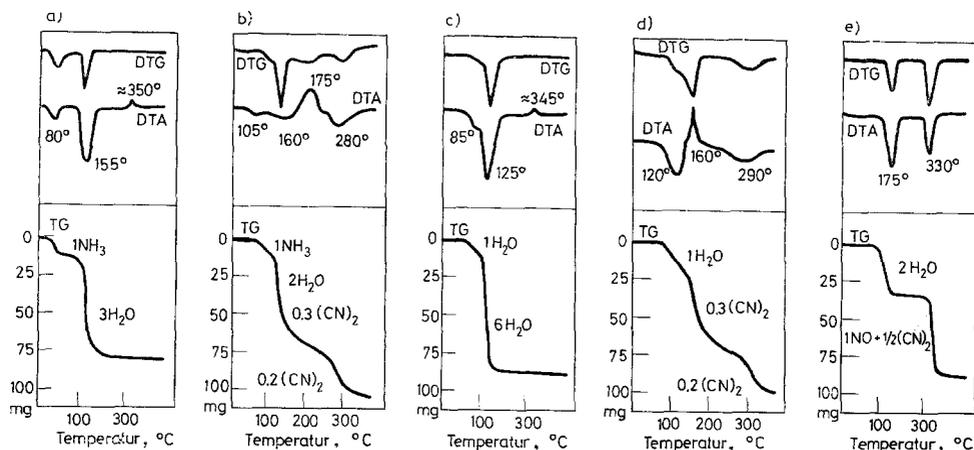


Abb. 2. Derivatogramme der Alkali-Pentacyanoferrate (Prussiate): a) $\text{Na}_3[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NH}_3] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$; b) $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NH}_3] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$; c) $\text{Na}_3[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{H}_2\text{O}] \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$; d) $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{H}_2\text{O}]$; e) $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$

den Tabellen bezeichnet. Da vor allem die Zersetzungsvorgänge der Alkali-Hexa-, besonders aber die der Alkali-Pentacyanoferrate – neben einigen zu erwartenden Ähnlichkeiten – grundlegende Abweichungen zeigten, schien es zweckdienlich auch die Derivatogramme der untersuchten Komplexe darzustellen (Abb. 1 und 2). Dadurch können auch die Folgerungen anschaulicher und einfacher begründet werden.

Diskussion

Die Zersetzungsvorgänge der Alkali-Cyanoferrate zeigen den schon früher untersuchten Cyanoferrat-Säuren [10, 11] und Ammonium-Cyanoferraten [11, 12] gegenüber manche Abweichungen. Der grundlegende Unterschied stammt einfach davon, daß bei den letzteren – im wesentlichen kovalenten – Verbindungsgruppen die "Kationen" flüchtig sind. Deshalb entweichen sie schon am Anfang der Zersetzung, und reißen den Großteil der an das Zentralatom koordinierten Liganden im Form des HCN bzw. NH_4CN ($\text{NH}_3 + \text{HCN}$) mit. Demgegenüber wird die Koordinationssphäre im Falle der ionischen Alkali-Cyanoferrate im Laufe der bei niedrigeren Temperaturen verlaufenden Zersetzungsprozesse nur

in geringem Maße zerstört: beim Prussiattyp kann in diesem Temperaturbereich der Fremdlingand, bei den Eisen(III)-Verbindungen ein halbes Mol Dicyan abgespalten werden. Letzten Endes läßt sich die Tatsache, daß das "komplexe Ion" immer stabiler ist als das "komplexe Molekül", mit den zwischen äußerer und innerer Sphäre bestehenden Wechselwirkungsmöglichkeiten erklären.

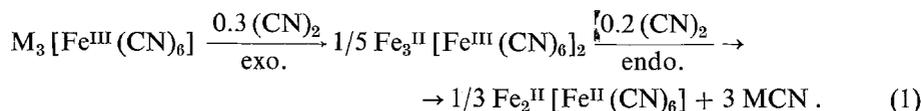
Die Entwässerungsprozesse einiger Cyanoferrathydrate wurden an anderer Stelle [17] schon erörtert, doch soll einiges der Vollständigkeit halber auch hier erwähnt werden:

a) Die Hydrate der Alkali-Cyanoferrate sind in jedem Fall stabiler als die der entsprechenden Ammonium-Cyanoferrate. (Die freien Säuren bilden keine reproduzierbaren Hydrate.)

b) Die Entwässerungswärme der Pentacyanoferrate (Prussiate) ist im allgemeinen größer als die der Hexacyanoferrate. Innerhalb der Pentacyanoferrate nimmt die Stabilität der Hydrate in Abhängigkeit vom Fremdlinganden in der folgenden Reihe ab: Nitroso- > Ammin- > Aquo-Komplex (s. Tabelle 2).

c) Im Falle desselben Komplexstyps (z.B. Hexacyanoferrate) bildet einerseits der Komplex von höherem Oxydationszustand, andererseits die Natriumionen enthaltende Verbindung stabilisierte Hydrate (vgl. Tabelle 1). Dagegen ist die auf 1 Mol Wasser entfallende durchschnittliche Abspaltungsenergie noch bei sehr abweichenden Hydratationsgraden beinahe gleich (z. B. bei $\text{Na}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ und $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 8.9 bzw. 8.6 Kcal/Mol Komplex/Mol Wasser).

Nach Abgabe des Wassergehaltes bleiben die Alkali-Hexacyanoferrate(II) bis etwa 600° unverändert [7–9, 10–12]. Die Zerstörung der eigentlichen Komplexstruktur tritt im Falle der Hexacyanoferrate(III) früher ein, da die Möglichkeit, durch Verringerung der Oxydationszahl des Zentralatoms Dicyan zu liefern, bei dieser Verbindungsgruppe besteht. Der intramolekulare Redoxvorgang findet beim $\text{Na}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ bei 240, im Falle des $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ bei 340° statt. Es ist erwähnenswert, daß die Dicyanbildung zweistufig verläuft, der Eisen(III)-Komplex wird also stufenweise zu Eisen(II)-Cyanoferrat(II) reduziert:



Der Wechsel der Wärmetönung von exotherm nach endotherm zwischen den zwei Dicyanstufen weist auf die ziemlich große Stabilität des Eisen(II)-Eisen(III) Intermediärs* hin.

Die Zersetzung der untersuchten Alkali-Pentacyanoferrate verläuft im allgemeinen "unregelmäßig". Sie beginnt in auffälliger Weise in der inneren Koordinationssphäre mit der Abspaltung des Fremdlinganden (NH_3 bzw. H_2O); erst dann entweicht das Kristallwasser. Im Falle der Pentacyano-Amminferrate konnte

* Von Seifer [9] wird für den Intermediärkomplex die Formel $\text{Fe}_2^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}} [\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]_2$ angegeben. Nach der angegebenen Zusammensetzung ist das Verhältnis von Fe(II) zu Fe(III) gleicherweise 3 : 2.

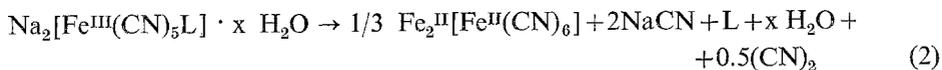
das Freiwerden von 1 Mol NH_3 durch Bestimmung der Menge und Zusammensetzung der bis etwa 100° aufgefangenen gasförmigen Zersetzungsprodukte einfach bewiesen werden. Dagegen mußte man sich bei den Pentacyano-Aquoferraten (da zwischen "Aquo"- und "Hydrat"-Wasser analytisch kein Unterschied gemacht werden kann) auf die TG-Kurve der Abbildung 2c beschränken. Nach dieser werden die insgesamt 7 Moleküle Wasser in zwei Stufen, genauer in der Verteilung 1+6 abgespalten.

Diese Anschauung wurde außer dem ähnlichen Verhalten der Pentacyano-Amminferrate auch von anderen Erfahrungen unterstützt: Emschwiller stellte z.B. fest [18], daß das $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{H}_2\text{O}]^{3-}$ -Ion unter spontaner Wasserabgabe zu $[\text{Fe}_2(\text{CN})_{10}]^{6-}$ dimerisiert. Auch diese Erscheinung läßt darauf schließen, daß der Fremdlingand in den Pentacyano-Aquo- bzw. -Amminferraten nur schwach gebunden ist. Dies geht übrigens auch aus den verhältnismäßig kleinen Zersetzungswärmen hervor (s. Tabelle 2).

Der thermische Abbau setzt sich auch im Falle von Pentacyanoferrat(III) mit einer zweistufigen Dicyanbildung (exotherm-endothert) fort. Nur das äußerst stabile Pentacyano-Nitrosferrat(III) bildet eine Ausnahme, dessen Zersetzung einerseits mit der Abgabe des Kristallwassers beginnt, andererseits wird das halbe Molekül Dicyan (mit NO zusammen) in ein und derselben Stufe abgespalten. Der Grund hierfür ist darin zu suchen, daß die Anfangstemperatur der Zersetzung im Falle des Nitrosokomplexes (305°) höher liegt als die der zweiten Dicyanstufe des Ammin- oder Aquokomplexes entsprechende Spitzentemperatur (280 bzw. 290°).

Der Energiebedarf der gemeinsamen Abspaltung von 1 NO + 0.5 $(\text{CN})_2$ scheint – besonders im Vergleich zum Wärmeeffekt der Wasserabgabe – verhältnismäßig klein zu sein. Wenn man aber berücksichtigt, daß das NO endotherm, das CN exotherm abgespalten wird [10–12], so ist der Wert von 12.0 Kcal/Mol nur die Resultierende der zwei Reaktionswärmern mit entgegengesetztem Vorzeichen. (Aus einer anderen Mitteilung dieser Publikationsreihe [19] ist schon bekannt, daß bei der exothermen Bildung von 0.5 Mol Dicyan durchschnittlich – 9.5 Kcal frei werden, bzw. daß die endotherme Abspaltung von 1 Mol NO durchschnittlich 19.6 Kcal beansprucht.)

Zusammenfassend: der thermische Abbau von Pentacyanoferrat(III) kann mit der Bruttogleichung



charakterisiert werden (L: NH_3 , H_2O , NO). Ähnlich verläuft auch die Zersetzung im Falle von Pentacyanoferrat(II), bloß von intramolekulare Redoxvorgang (Dicyanbildung) bleibt aus.

Literatur

1. C. GAUDEFROY, Compt. Rend. Acad. Sci. Paris, 158 (1914) 722.
2. I. GUARESCHI, Gazz. Chim. Ital., 49 I (1919) 134.

3. H. B. WEISER, W. O. MILLIGAN und J. B. BATES, *J. Phys. Chem.*, 45 (1941) 701.
4. V. CUTTICA, *Gazz. Chim. Ital.*, 52 I (1922) 20.
5. A. PERRET und A. GILSON, *Bull. Soc. Chim. France*, (4) 53 (1933) 283.
6. M. M. CHAMBERLAIN und A. F. GREENE, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 25 (1963) 1471.
7. G. B. SEIFER, *J. Anorg. Chem. (UdSSR)*, 7 (1962) 1242.
8. G. B. SEIFER, *Ibid.*, 7 (1962) 2290
9. G. B. SEIFER, *Ibid.*, 5 (1960) 68.
10. B. MOHAI, *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.*, 62 (1969) 217.
11. B. MOHAI, L. BAGYIN, M. SÁNDOR und B. Vizi, *Veszprémi Vegyipari Egyetem Közlemé- nyei*, 11 (1968) 131.
12. B. MOHAI, *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.*, 62 (1969) 229.
13. F. PAULIK, J. PAULIK und L. ERDEY, *Z. Anal. Chem.*, 160 (1958) 241.
14. F. PAULIK, J. PAULIK und L. ERDEY, *Talanta*, 13 (1966) 1405.
15. F. PAULIK und J. PAULIK, *Thermoanalysis (ung.)*, Műszaki Könyvkiadó, Budapest; 1963. S. 60.
16. A. ROKOSZ, J. PAULIK, F. PAULIK und L. ERDEY, *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.*, 56 (1968) 221.
17. B. MOHAI, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 31 (1969) 885.
18. G. EMSCHWILLER, *C. R. Hebd. Séances Acad. Sci. Sér. C*, (5) 265 (1967) 281.
19. B. MOHAI und L. BAGYIN, *J. Inorg. Nucl. Chem.* (im Druck).

RÉSUMÉ — Emploi du "Derivatograph" pour déterminer le processus de décomposition de plusieurs ferri et ferrocyanures alcalins (ammino, aquo et nitroprussiates). Les composés de fer-III se transforment en ferrocyanures de fer-II par une réaction intramoléculaire d'oxydo-réduction en deux étapes, la première exothermique, la seconde endothermique, avec formation de dicyanures. Dans le cas des pentacyanoammino et pentacyanoaquoferrates, la décomposition débute dans la sphère de coordination interne: "l'eau de cristallisation" n'est libérée qu'après dissociation du ligand. On communique également les températures de décomposition, ainsi que les chaleurs de réaction, en kcal/mole complexe, et l'on compare les résultats.

ZUSAMMENFASSUNG — Einige Vertreter der Alkali-Hexa- und Alkali-Pentacyanoferrate (Ammin-, Aquo-, Nitroprussiate) wurden derivatographisch untersucht. Durch Bestimmung der Gewichtsabnahmen und gasförmigen Zersetzungsprodukte wurden die thermischen Zersetzungsprozesse geklärt. Die Eisen(III)-Verbindungen setzen sich im Laufe einer intramolekularen Redoxreaktion, unter zweistufiger Dicyanbildung — von denen die erste Stufe exotherm, die zweite endotherm verläuft — zu Eisen(II)-Cyanoferrat(II) um. Bei den Pentacyanoammin- und Pentacyanoaquoferraten beginnt die Zersetzung außergewöhnlich, in der inneren Koordinationssphäre: das sog. Kristallwasser entweicht erst nach Abspaltung des Fremdliganden. Neben den Zersetzungstemperaturen werden auch die Reaktionswärmen (Kcal/Mol Komplex) angegeben und miteinander verglichen.

Резюме — Термораспад ряда соединений, таких как алкаликгекса- и алкали-пента-цианоферраты (амино-, акво- и нитропруссидаты) исследован на дериватографе. Протекание реакций распада оценено определением потери веса и газообразных продуктов, образовавшихся при реакциях. Установлено, что в соединениях железа происходит внутримолекулярная восстановительная реакция с образованием дициана в две ступени. Процесс на первой ступени является экзотермическим, а на второй — эндотермическим, причем образуется цианоферрат (II) железа (III). В случае пентацианоамино- или пентацианоаквоферратов распад начинается неожиданно во внутренней координационной сфере. Так называемая кристаллизационная вода устраняется только после того, как чужой лиганд оторвался. Определены температура распада и теплоты реакций (Ккал/мол на комплекс) исследованных соединений.