

THERMISCHE ZERSETZUNG DES HEXACYANO-FERRAT(III)

W. WOLSKI und B. PORAWSKI

Laboratorium für Magnetochemie der Adam Mickiewicz Universität in Poznań, Polen

(Eingegangen am 2. Mai 1973; in revidierter Form 22. Okt. 1973)

Potassium hexacyanoferrate(III) transforms slowly to potassium hexacyanoferrate(II) when heated in air at 200°. At 250° and higher temperatures the crystalline phase consists mainly of potassium carbonate. Between 200 and 300° all the preparations are ferromagnetic. At 350° this property ceases slowly with time. It has been proved indirectly that the ferromagnetism is due to the ferromagnetic modification of iron(III) oxide (γ -Fe₂O₃).

Die thermische Zersetzung des Kaliumhexacyano-ferrat(II) oder des Kaliumhexacyano-ferrat(III) kann zur Entstehung zahlreicher verschiedenartiger Verbindungen führen in Abhängigkeit davon, ob die Ausgangspräparate im Vakuum, an der Luft, oder in Intergasatmosphäre erwärmt worden waren, bei dieser oder jener Temperatur, bei langsamem oder schnellem Anstieg derselben und abhängig von der Zeitdauer der Temperierung [1–3].

Die auffallende Tatsache, daß die thermische Beständigkeit lediglich von Hexacyanoferrat(II) Komplexen ziemlich umfangreich in der Fachliteratur zu treffen ist, dürfte reiner Zufall sein. Die Salze des Hexacyanoferrat(III) waren dagegen nur selten untersucht worden [4–7]. Die vorliegende Bearbeitung betrifft die Zersetzung des K₃Fe(CN)₆ in Luftatmosphäre.

Untersuchungsmethodik

Als Ausgangspräparat wurde das Kaliumhexacyano-ferrat(III) "pro analysi" von der Zusammensetzung 16.65% Eisen; 35.17% Kalium; 20.46% Kohlenstoff; 25.74% Stickstoff; 0.23% Wasserstoff verwendet. Dieses Salz wurde im Mörser zu feinem Pulver zerkleinert und auf Glasplatten in Form von höchstens 0.5 mm dicken Schichten gebracht. Die Präparate waren lange Zeit im Temperaturbereich von 200 bis 350° ausgewärmt. Die längste Auswärmungszeit war 471 Tage. Nach bestimmter Zeit wurden bei einer Temperatur, die der Auswärmungstemperatur nahe lag, Proben entnommen. Mit den Proben wurden Glasphiolen voll gefüllt und nachträglich mit Paraffin zum Schutz vor atmosphärischen Einflüssen abgedichtet.

In Präparaten mit einer Auswärmungstemperature unterhalb 200° konnten außer Wasserverlust keine Veränderungen festgestellt werden. Diese Präparate wurden deswegen weiter nicht untersucht.

In den erhaltenen Präparaten wurde die magnetische Suszeptibilität bzw. die spezifische Magnetisierung bestimmt, sie wurden auch chemisch und röntgenographisch untersucht. Die Elementaranalyse wurde mit den aus der Fachliteratur bekannten, traditionellen Bestimmungsmethoden durchgeführt.

Die bei 200 und 250° ausgewärmten Präparate, in denen man ein unzerlegtes Anion festgestellt hatte, wurden zwecks Zerlegung des Komplexes mit heißer, konzentrierter Schwefelsäure behandelt. Das im thermisch nichtzerlegten komplexen Anion befindliche Eisen wurde unter Ausnutzung der Wasserlöslichkeit des Alkalihexacyano-ferrat(III)s bestimmt. Den im Wasser unlöslichen Anteil löste man in Salzsäure. Das in Lösung überführte Eisen wurde beim pH 2 bis 3 mit EDTA quantitativ bestimmt. Das im Anion befindliche Eisen wurde als Differenz des Gesamteisens und des als Kation auftretenden errechnet. Das Gesamteisen bestimmte man in Proben, die bei 300 und 350° ausgewärmt wurden und bei denen unzersetztes Anion-Komplex nicht nachgewiesen werden konnte. Dieses Eisen wurde mit EDTA nach vorausgehender Zerlegung der Probe in heißer Salzsäure und Pufferung des pH der Lösung mit Natrium-azetat bestimmt.

Das Kaliumgehalt wurde mit einem Carl-Zeiss-Jena III-Flammenphotometer untersucht.

Die magnetische Suszeptibilität der Präparate wurde nach Gouya gemessen,

Tabelle 1

Magnetische Suszeptibilität für Kaliumhexacyano—ferrat(III)

Tage	Feldstärke in Oerstedt		
	2000 Oe	3000 Oe	4000 Oe
	200° C		
0	$6.3 \cdot 10^{-6}$	—	—
28	$19.9 \cdot 10^{-6}$	$15.4 \cdot 10^{-6}$	$15.8 \cdot 10^{-6}$
57	$28.9 \cdot 10^{-6}$	$25.4 \cdot 10^{-6}$	$22.8 \cdot 10^{-6}$
89	$29.8 \cdot 10^{-6}$	$28.6 \cdot 10^{-6}$	$28.0 \cdot 10^{-6}$
109	$42.9 \cdot 10^{-6}$	$38.2 \cdot 10^{-6}$	$35.5 \cdot 10^{-6}$
139	$66.4 \cdot 10^{-6}$	$53.6 \cdot 10^{-6}$	$50.6 \cdot 10^{-6}$
171	$86.1 \cdot 10^{-6}$	$71.9 \cdot 10^{-6}$	$62.5 \cdot 10^{-6}$
232	$88.1 \cdot 10^{-6}$	$67.5 \cdot 10^{-6}$	$64.5 \cdot 10^{-6}$
262	$105.4 \cdot 10^{-6}$	$93.3 \cdot 10^{-6}$	$77.8 \cdot 10^{-6}$
293	$114.2 \cdot 10^{-6}$	$92.9 \cdot 10^{-6}$	$80.8 \cdot 10^{-6}$
324	$127.1 \cdot 10^{-6}$	$97.9 \cdot 10^{-6}$	$86.4 \cdot 10^{-6}$
383	$192.0 \cdot 10^{-6}$	$132.1 \cdot 10^{-6}$	$116.9 \cdot 10^{-6}$
412	$262.5 \cdot 10^{-6}$	$177.5 \cdot 10^{-6}$	$155.3 \cdot 10^{-6}$
442	$266.7 \cdot 10^{-6}$	$176.7 \cdot 10^{-6}$	$156.5 \cdot 10^{-6}$
471	$313.6 \cdot 10^{-6}$	$207.3 \cdot 10^{-6}$	—

die spezifische Magnetisierung dagegen mit einer Spezialwaage für Ferromagneta, die auf dem Prinzip des physikalischen Pendels konstruiert wurde.

Die röntgenographische Analyse wurde mit den TUR-M-61-Diffraktometer mit Kobaltantikathode, bei einer Spannung von 30 kV und einer Stromstärke von 16 mA durchgeführt.

Die sehr langen Auswärmungszeiten bei relative niedrigen Temperaturen lieferten die eigentlich unerwarteten Zersetzungsprodukte des Kaliumhexacyano-ferrat(III).

Das größte Interesse galt, – wegen der schon früheren Beobachtung, daß eine andauernde, milde Erwärmung dieses Salz zu Ferromagnetismus überführt – den Untersuchungen der festen Phasen. Der Temperaturbereich, bei dem in den Zersetzungsprodukten des Kaliumhexacyano-ferrats(III) diese Eigenschaft auftritt, liegt zwischen 200 und 350°, obwohl die für den Ferromagnetismus verantwortliche Phase schon 200°, in größeren Mengen aber nur nach enorm langer Zeit, ausgebildet wird. Zur Veranschaulichung geben wir in Tab. 1 Änderungen der magnetischen Suszeptibilität für verschiedene Felder an: diese zeigen, daß die Suszeptibilität eine Funktion der Stärke des magnetischen Feldes ist. Dies ist ein Beweis dafür, daß das untersuchte Präparat eine ferromagnetische Phase enthält.

Im Temperaturbereich 250–350° war die ferromagnetische Phase schon in solchen Mengen vorhanden, daß für die betreffenden Präparate die Suszeptibilitätsbestimmung keinen Sinn mehr hatte. Dies war übrigens, wegen der zu starken Anziehung der Probe an die Polschuhen des Magneten, unmöglich geworden.

Als Beispiel wurde in Tab. 2 die spezifische Magnetisierung $\left(\text{in } \frac{\text{Gs} \cdot \text{cm}^3}{\text{g}}\right)$ für 250 und 350° angegeben. Beim Vergleich dieser Ergebnisse mit den Werten der

Tabelle 2

Sättigungsmagnetisierung (20°C) bei 7000 Oe Feldstärke für Kaliumhexacyano-ferrat(III)

Tage Temp. °C	6	11	17	22	28	34
250	1.15	1.60	1.73	1.87	1.97	1.92
350	2.63	2.52	2.52	2.50	2.45	2.41

Tabelle 1 sieht man, daß bei 200° und bei 250° die ferromagnetische Phase mit der Auswärmungszeit ständig ansteigt, was auch für die spezifische Magnetisierung bei 250° zutrifft. Dagegen nimmt der Ferromagnetismus bei 350° (sowie bei 300°) mit der Zeit ab. Bei ununterbrochener Auswärmung nach etwa einem Monat beobachtet man sogar schon bei 250° eine fallende Tendenz der spezifischen Magnetisierung. Diese Temperaturfestigkeit der ferromagnetischen Phase weist indirekt auf die Anwesenheit der Eisenoxydmodifikation, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ hin.

Die thermische Instabilität des Ferricyanids an Luftatmosphäre zeigt Tab. 3. Wie ersichtlich, werden bei 200° greifbare Eisenmengen außerhalb des Komplexes

erst nach fast einem Monat beobachtbar. Der Übergang des Eisens aus dem Anion nimmt mit der Zeit zu. Bei 250° befindet sich bereits nach 6 Tagen mehr als die Hälfte des Eisens außerhalb des Komplexes. Bei 350° ist dieser Vorgang schon in den ersten Erwärmungstagen beendet.

Tabelle 3

Eisen- und Kaliumgehalt im Kaliumhexacyano-ferrat(III)

Tage	Eisen außerhalb des Komplexes (Gw.-%)	Eisen im komplexen Anion (Gw.-%)	Gesamt Eisen (Gw.-%)	Kalium (Gw.-%)
200°C				
0	0	16.65	16.65	35.17
28	0.38	16.52	16.90	35.40
57	1.24	15.74	16.98	35.58
171	4.92	12.48	17.40	35.64
324	6.05	11.54	17.59	36.38
442	7.37	10.48	17.85	37.36
471	7.73	10.23	17.96	37.70
250°C				
0	0	16.65	16.65	35.17
6	9.92	7.47	17.39	37.58
11	11.42	6.35	17.77	37.61
17	13.51	4.79	18.30	38.01
22	16.85	2.17	19.02	39.38
28	17.99	1.34	19.33	39.89
34	19.40	0	19.44	39.85
350°C				
0	0	16.65	16.65	35.17
6	17.65	0	17.65	35.85
11	17.73	0	17.73	36.00
17	17.85	0	17.85	36.41
22	17.88	0	17.88	36.00
28	18.48	0	18.48	37.42
34	18.83	0	18.83	37.98

Die wesentlichen Wasserstoffmengen, die man z. B. nach einer 34-tägigen Erwärmung bei 350° erhielt, sind natürlich nicht ein Merkmal der Kristallwasser-Zurückhaltung im Präparat. Sie sind ein Beweis der enormen Hygroskopizität der bei den genannten Temperaturen ausgewärmten Präparaten.

Die lange Erwärmungszeit des Kaliumhexacyano-ferrats(III) machte es möglich die bisher in der Fachliteratur nicht angegebene Übergangsphasen röntgenographisch festzuhalten.

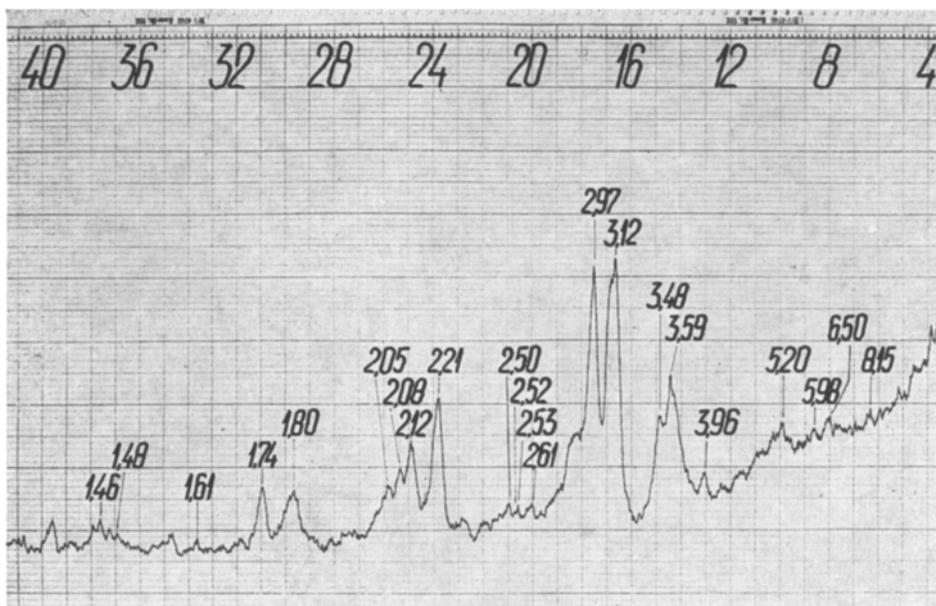


Abb. 1. Beugungsdiagramm des primären Kaliumhexacyano-ferrat(III). (Die oben angegebenen Werte bezeichnen die Skala des Glanzwinkels, die beim Reflexen, -Netzebenenabstände in Ångströms)

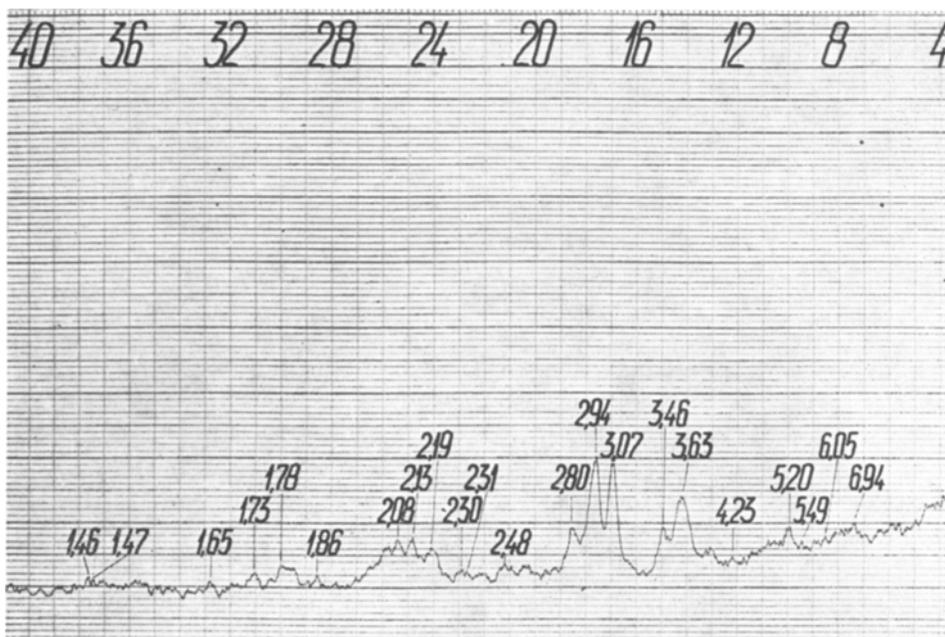


Abb. 2. Beugungsdiagramm des Präparates nach 171 Tagen Auswärmung des Kaliumhexacyano-ferrats bei 200°

In Abb. 1 wurde als erstes das Spektrum des Ausgangspräparates gezeigt. Es kristallisiert bekanntlich Monoklin. Bei einer ununterbrochenen Erwärmung unterhalb 200° tritt keine Phasenänderung sogar nach zwei Jahren auf. 200° ist diejenige Grenztemperatur, bei der – zwar langsam aber merklich – ein Übergang vom Kaliumhexacyano-ferrat(III) zu Kaliumhexacyano-ferrat(II) eintritt. Diese Tatsache hätte sich niemals feststellen lassen, wenn die sehr langen Erwärmungszeiten nicht erprobt worden wären.

Tabelle 4

Ergebnisse der Elementaranalyse des Kaliumhexacyano-ferrat(III)

Tage	Gw.-% C	Gw.-% N	Gw.-% H
200°C			
0	20.46	25.74	0.23
28	20.40	25.50	0.21
89	20.30	22.75	0.20
171	20.68	22.63	0.20
262	20.25	22.03	0.21
324	19.81	21.41	0.22
412	18.08	19.24	0.15
471	16.83	17.96	0.10
250°C			
0	20.46	25.74	0.23
11	8.65	5.20	0.23
22	4.58	2.63	0.22
34	4.16	2.54	0.22
150°C			
0	20.46	25.74	0.23
11	4.21	1.25	0.18
22	3.92	1.01	0.16
34	3.65	0.82	0.17

Bereits nach einigen Wochen verschwindet die kristalline Phase, wonach auf dem fast amorphen, sehr feinen Hexacyano-ferrat(III) sich das Kaliumhexacyano-ferrat(II) ausbildet.

In Abb. 2 ist eine Kaliumhexacyano-ferrat(III)-Probe dargestellt, die fast ein halbes Jahr (genau 171 Tage) ausgewärmt wurde. Wie ersichtlich, man erhielt manche primäre Kaliumhexacyano-ferrat(II)-Reflexionen. Sie sind von sehr kleiner Intensität und steigen aus dem Untergrund mit sehr breiten Linien auf, was auf eine große Feinheit deutet.

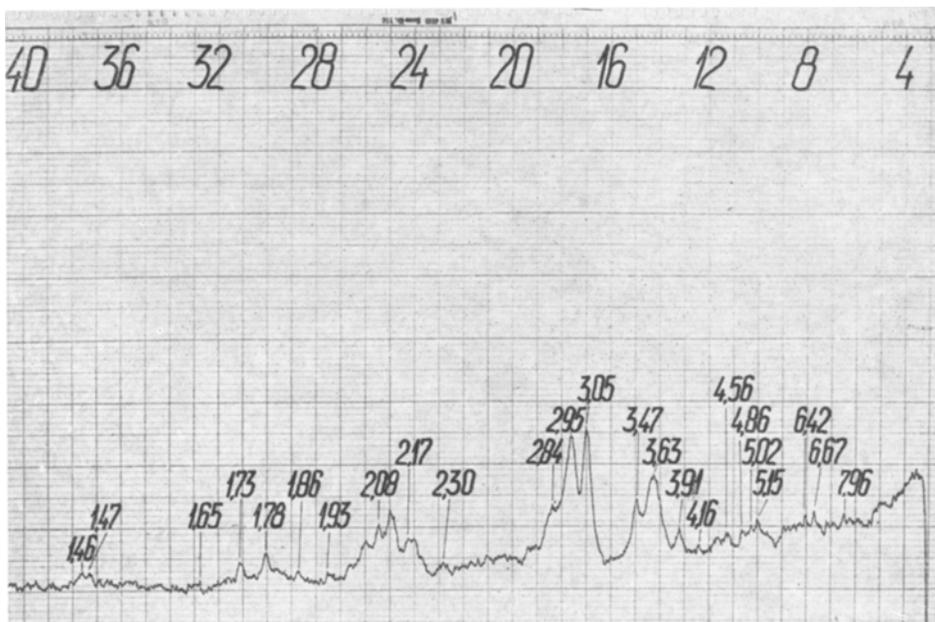


Abb. 3. Beugungsdiagramm des Präparates nach 324 Tagen Auswärmung des Kaliumhexacyano-ferrats bei 200°

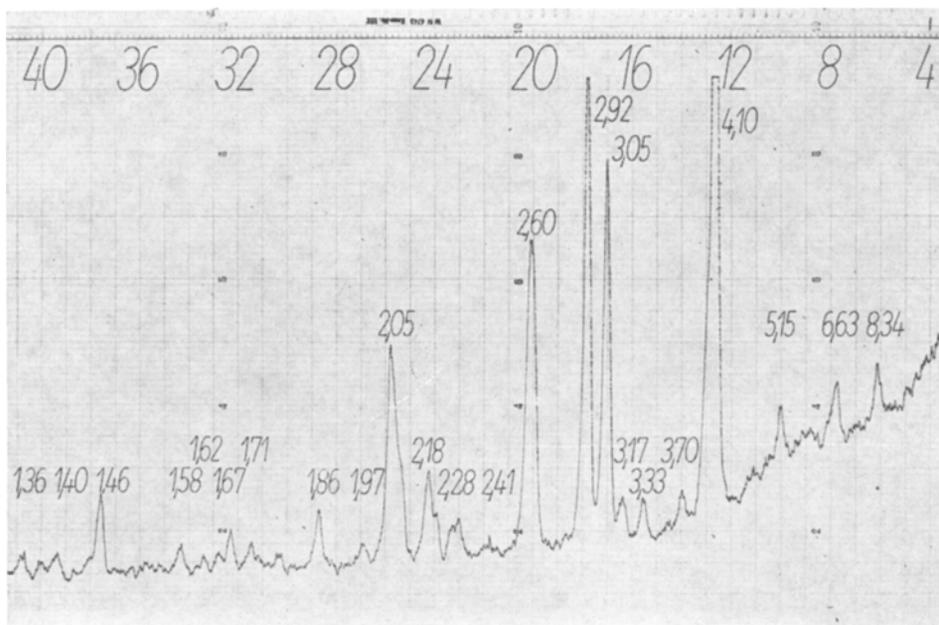


Abb. 4. Beugungsdiagramm des Präparates nach 471 Tagen Auswärmung des Kaliumhexacyano-ferrats bei 200°

Das nächste Beugungsdiagramm in Abb. 3. zeigt, wie enorm lang jene Zeit ist, bis eine Umwandlung in Kaliumhexacyano-ferrat(II) eintritt. Es gehört einem Kaliumhexacyano-ferrat(III), das beinahe 1 Jahr (324 Tage) ausgewärmt wurde. Erst nach dieser Zeit sind die Kristallite wie ersichtlich, relativ groß und genügend leserlich. Die für Kaliumhexacyano-ferrat(II) typischen Reflexionen sind z. B. im Winkelbereich 23° – 27° und 16° – 19° zu sehen. Ganz sicher kann die Umwand-

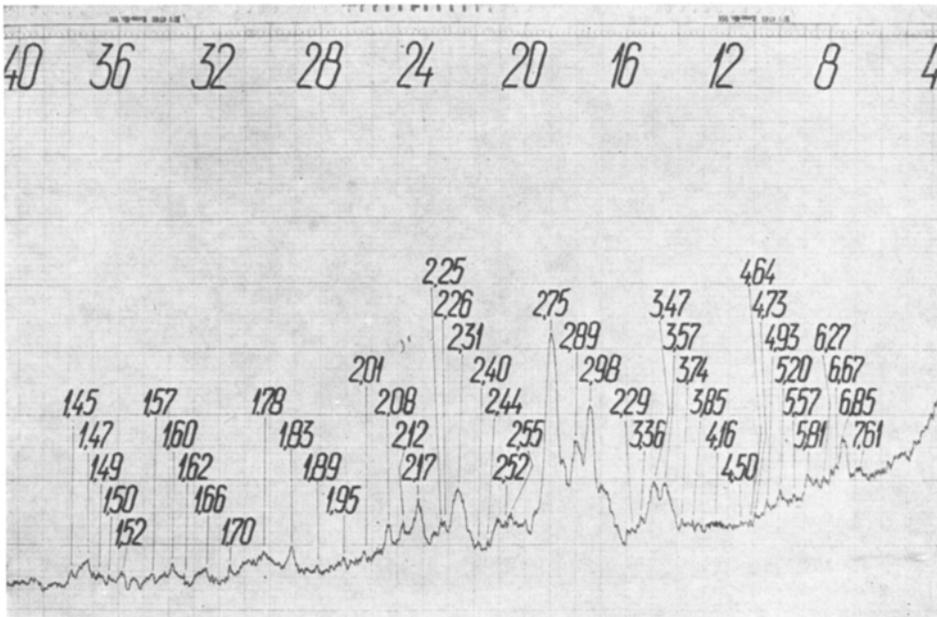


Abb. 5. Beugungsdiagramm des Präparates nach 11 Tagen Auswärmung des Kaliumhexacyano-ferrats bei 250°

lungsrichtung festgestellt werden, wenn man Beugungsbilder von noch längeren Auswärmungszeiten vergleicht. Dies zeigt in Abb. 4 das Beugungsdiagramm eines bei 200° 471 Tage ausgewärmten Präparates. Das ist bereits zweifellos das Beugungsbild des Hexacyano-ferrats(II). Die Kristallite sind noch nicht von normaler Größe und sie sind – den Spitzenabhängen nach – mit defekten Netzebenen ausgebildet.

Die röntgenographische Identifizierung der für den festgestellten Ferromagnetismus verantwortlichen Phase war wegen der Besetzung des ganzen Winkelbereiches durch Reflexionslinien des Kaliumhexacyano-ferrat(II) unmöglich.

Würde der Anstieg von den niedrigen bis zu den hohen Temperaturen nicht in sehr schmalen Intervallen erfolgen, so wäre der Übergang des Hexacyano-ferrats(III) in Hexacyano-ferrat(II) bei Luftzutritt überhaupt nicht bemerkbar. Bei Temperaturen oberhalb 200° geht nämlich das Hexacyano-ferrat(III) völlig anders in seine Zersetzungsprodukte über. Als Beispiel wird im letzten Beugungs-

diagramm (Abb. 5) das Ausgangspräparat nach 11-tägigen Auswärmung bei 250° gezeigt. Aus diesem bereits ausreichend leserlichen Diagramm geht hervor, daß bei dieser Temperatur das Ferricyanid sich hauptsächlich zu Kaliumkarbonat umsetzt.

Wegen der relativ niedrigen Temperatur sind selbstverständlich die entstandenen Kaliumkarbonat-Präparate sehr feinkörnig und die Kristallite deformiert. Bei höheren Temperaturen (300 und 350°) erhält man Präparate, die röntgenographisch auch die Phase des Kaliumkarbonats aufweisen. Leider konnte die für den Ferromagnetismus verantwortliche Phase bei keiner dieser Temperaturen röntgenographisch identifiziert werden.

Aus der Fachliteratur ist zwar eine Veröffentlichung [8] über die Umwandlung des erwärmten Hexacyano-ferrats(III) zu Hexacyano-ferrat(II), aber diese unterhalb 450° registrierte Umsetzung wurde in Vakuum durchgeführt. Dieser Fall ist verständlicher und kann als erstes Stadium einer Kette von Phasenveränderungen betrachtet werden.

Literatur

1. G. B. SEJFER, Z. A. MAKAROWA, DAH CCCP 169, 358 (1966).
2. G. B. SEJFER, Zurn. nieorg. chimii, 7, 482 (1962).
3. G. B. SEJFER, Zurn. nieorg. chimii, 7, 2290 (1962).
4. W. WOLSKI, U. POLITAŃSKA, B. PORAWSKI, A. BOCHYŃSKA, Zurn. nieorg. chimii, 10, 2693 (1965).
5. W. WOLSKI, M. TARZYŃSKI, U. POLITAŃSKA, A. KWIATKOWSKI, Monatshefte f. Chemie, 96, 795 (1961).
6. B. MOHAI, J. Thermal. Anal. 3, 403 (1971).
7. M. CHAMBERLAIN, A. GREENE, J. Inorg. Nucl. Chem. 25, 1471 (1963).
8. A. PERRET, A. GILSON, Bull. Soc. Chim. France, 53, 283 (1933).

RÉSUMÉ — L'hexacyanure de fer-III se transforme très lentement en hexacyanure de fer-II à 200° et en présence d'air. A 250° et au-dessus de cette température, la phase cristalline se compose principalement de carbonate de potassium. Entre 200 et 300°, toutes les préparations sont ferromagnétiques. A 350° cette propriété disparaît progressivement avec le temps. On a montré, de façon indirecte, que le ferromagnétisme était dû à l'oxyde de fer, γ -Fe₂O₃.

ZUSAMMENFASSUNG — Kaliumhexacyano-ferrat(III) bei 200° unter Luftzutritt erwärmt, geht sehr langsam in Kaliumhexacyano-ferrat(II) über. Bei 250° und höheren Temperaturen besteht die Kristallphase hauptsächlich aus Kaliumkarbonat. Zwischen 200 und 300° sind alle Präparate ferromagnetisch. Bei 350° bleibt diese Eigenschaft mit der Zeit langsam weg. Indirekt wurde nachgewiesen, daß der Ferromagnetismus durch die ferromagnetische Modifikation des Eisenoxys (γ -Fe₂O₃) verursacht wird.

Резюме — Гексаноферрат (III), при нагревании на воздухе при 200°, переходит медленно в гексацианоферрат (II). При 250° и более высоких температурах кристаллическая фаза состоит главным образом из карбоната калия. В пределах температур 200°—300° все препараты ферромагнитны. Это свойство медленно исчезает при 350°С.

Непосредственно доказано, что ферромагнетизм обусловлен появлением ферромагнитной модификации окиси железа (III) (γ -Fe₂O₃).