

## THERMISCHE ZERSETZUNG DES KALIUMHEXACYANOFERRATS (II)

W. WOLSKI und B. PORAWSKI

*Laboratorium für Magnetochemie der Adam Mickiewicz Universität in Poznań, Polen*

(Eingegangen am 15. April, 1975)

It has been found that the limit of thermal stability of  $K_4[Fe(CN)_6]$  in air is  $200^\circ$ . The decomposition of the complex in the temperature range of  $200^\circ$ – $350^\circ$  leads to ferromagnetic intermediates. The ferromagnetism of these products could be explained by the formation of  $\gamma$ - $Fe_2O_3$ . At  $250^\circ$  the crystalline phase consists mainly of potassium carbonate.

Die thermische Zersetzung von Metall-Ferrocyaniden ist ein sehr komplizierter Vorgang. Bisher war in der Fachliteratur für diese Prozesse kein maßgebendes, allgemeines Schema zu finden.

Es muß gleich gesagt werden, daß die Zersetzung der Ferrocyanide von sehr vielen Faktoren abhängig ist, wie z. B. Temperatur, Zeit ihrer Einwirkung, Atmosphäre, Druck, Reinheit des Hexacyanoferrats(II), Qualität der begleitenden Kationen usw. [1, 2].

Selbstverständlich hat die Zersetzung einen völlig verschiedenen Verlauf je nach dem, ob sie an der Luft oder im Vakuum vor sich geht [3–5].

In der vorliegenden Veröffentlichung soll die thermische Zersetzung des Kaliumhexacyanoferrats(II) in Luftatmosphäre und wie auch früher [6], bei relativ niedrigen Temperaturen und bei extrem langen Erwärmungszeiten erörtert werden.

Wie die vorgeführten Ergebnisse zeigen, erhält man unter solchen Umständen Produkte, die bei ähnlich niedrigen Temperaturen bisher noch nicht beobachtet wurden.

### Versuchsmethoden

Das Ausgangsmaterial war "pro analysi"  $K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3H_2O$  mit folgender Zusammensetzung: 13.18% Eisen; 36.67% Kalium; 17.20% Kohlenstoff; 20.07% Stickstoff und 1.30% Wasserstoff. Die fein pulverisierte Substanz wurde auf Glasplatten gebracht und in höchstens 0.5 mm dicken Schichten im elektrischen Trockenschrank bei 50 bis  $350^\circ$  lange Zeit getrocknet. Die Proben für chemische und röntgenographische Analyse sowie für magnetische Messungen wurden bei

Trocknungstemperatur entnommen und in Glasphiolen aufbewahrt. Die Phiolen wurden zusätzlich gegen Luft einfluß mit Paraffin abgedichtet.

Der Gehalt an Kohlenstoff, Wasserstoff, Kalium und Eisen (außer- und innerhalb des Komplexes) wurde chemisch bestimmt. Die Bestimmung von C, N und H erfolgte nach bekannten, traditionellen Methoden. Das Kalium wurde photometrisch bestimmt. In Proben, die keinen unzersetzten Komplex mehr erhielten, bestimmte man den Gesamt-Eisengehalt folgendermaßen:

Die eingewogene Substanz wurde in heißer Salzsäure gelöst. Nach Einstellung des pH mit Natriumacetat auf 2.5, wurde die Lösung in Gegenwart von Salicylsäure als Indikator, mit ÄDTA titriert. Zum Oxydieren der Eisen(II)ionen zu Eisen(III)ionen wurde jeder Probe Ammoniumpersulfat zugegeben. Präparate, in denen auch unzersetztes Anion nachgewiesen werden konnte, wurden in heißer konzentrierter Schwefelsäure gelöst. Ein Teil des Eisens im nicht zersetzten komplexen Anion wurde durch Ausnutzung der Löslichkeit des Kaliumhexacyanoferrats(II) in Wasser bestimmt. Den im Wasser unlöslichen Anteil löste man in Salzsäure und bestimmte das Eisen wie oben beschrieben.

Die magnetischen Eigenschaften, d. h. die magnetische Suszeptibilität und die spezifische Magnetisierung wurden auf magnetischen Waagen bestimmt: die Suszeptibilität maß man nach der Gouyschen Methode, die spezifische Magnetisierung mit einer speziellen automatischen Waage für Ferromagnetika.

Die röntgenographische Identifizierung erfolgte auf Grund der Beugungsdiagramme, die mit einem Diffraktometer TUR-M-61 unter Anwendung einer Röhre mit Kobalt-Antikathode (Co  $K_\alpha$ -Strahlung) aufgenommen wurden (Anodenspannung: 30 kV, Stromstärke: 16 mA).

### Versuchsergebnisse

Da die Analyse der unter  $200^\circ$  erwärmten Präparate in der tatsächlichen Zusammensetzung der  $K_4[Fe(CN)_6]$  keine Unterschiede zeigte, werden diese Ergebnisse hier nicht vorgeführt.

Vorerst sollen jene Resultate angegeben werden, die sich aus den Messungen der magnetischen Suszeptibilität und der Magnetisierung ergeben. Diese Ergebnisse übertrafen in gewisser Hinsicht die übrigen, insbesondere was die Identifizierung der ersten auftretenden Spuren ferromagnetischer Phasen betrifft, die auf eine andere Weise nicht greifbar waren.

Aus den in Tabelle 1 dargestellten Meßergebnissen ist zu entnehmen, daß bei Erwärmungstemperatur von  $200^\circ$  binnen 355 Tagen (also während eines Jahres) ein kleiner, langsamer Anstieg der magnetischen Suszeptibilität eintritt. Eine größere Zunahme dieser magnetischen Eigenschaft erfolgt erst nach mehr als ein Jahr dauernder Erwärmung. Nach 355 Tagen beträgt die Suszeptibilität bei einer Feldstärke von 2000 Oe z. B.  $7.63 \cdot 10^{-6}$ , nach 383 Tagen dagegen  $18.54 \cdot 10^{-6}$ . Es ist nicht ausgeschlossen, daß dies gerade diejenige Erwärmungszeitspanne ist, welche für beobachtbare Veränderungen im Präparat benötigt wird. Die Ände-

zung der Suszeptibilität als Funktion der Feldstärke – u. zw. der Abfall von  $18.54 \cdot 10^{-6}$  bei 2000 Oe über  $14.99 \cdot 10^{-6}$  bei 3000 Oe bis auf  $13.11 \cdot 10^{-6}$  bei 4000 Oe und 383 Tagen – deutet auf das Bestehen ferromagnetischer Phasen hin. Eine ähnliche Abhängigkeit der Suszeptibilitäten von der Feldstärke ist übrigens für alle Proben charakteristisch, die 471 Tage lang erwärmt wurden.

Bei  $250^\circ$  erhält man wesentlich höhere, unter den geprüften Temperaturen überhaupt die höchsten Suszeptibilitätswerte. Die Zersetzung des Kaliumhexacyanoferrats(II), die die hohen Suszeptibilitätswerte verursacht, erfolgt wesentlich schneller als bei  $200^\circ$ , und das Anhaften der Proben an die Polschuhe (in der Tabelle mit "P" bezeichnet) weist nachdrücklich auf die Anwesenheit von mindestens

Tabelle 1

Magnetische Suszeptibilität ( $\text{cm}^3\text{g}^{-1}$ ) der Erwärmungsprodukte des Kaliumhexacyanoferrats(II)

Tage	Feldstärke in Oersted		
	2000 Oe	3000 Oe	4000 Oe
bei $200^\circ$			
0	$-0.42 \cdot 10^{-6}$	—	—
109	$2.67 \cdot 10^{-6}$	$2.52 \cdot 10^{-6}$	$2.43 \cdot 10^{-6}$
232	$4.50 \cdot 10^{-6}$	$4.21 \cdot 10^{-6}$	$3.96 \cdot 10^{-6}$
355	$7.63 \cdot 10^{-6}$	$6.66 \cdot 10^{-6}$	$5.57 \cdot 10^{-6}$
383	$18.54 \cdot 10^{-6}$	$14.99 \cdot 10^{-6}$	$13.11 \cdot 10^{-6}$
412	$25.66 \cdot 10^{-6}$	$21.41 \cdot 10^{-6}$	$18.29 \cdot 10^{-6}$
442	$39.85 \cdot 10^{-6}$	$31.65 \cdot 10^{-6}$	$26.45 \cdot 10^{-6}$
471	$51.29 \cdot 10^{-6}$	$41.17 \cdot 10^{-6}$	$33.88 \cdot 10^{-6}$
bei $250^\circ$			
0	$-0.42 \cdot 10^{-6}$	—	—
6	$501.2 \cdot 10^{-6}$	$377.1 \cdot 10^{-6}$	P
11	$526.3 \cdot 10^{-6}$	$391.2 \cdot 10^{-6}$	P
17	$534.1 \cdot 10^{-6}$	$408.7 \cdot 10^{-6}$	P
22	$547.3 \cdot 10^{-6}$	$408.0 \cdot 10^{-6}$	P
28	$558.1 \cdot 10^{-6}$	$409.3 \cdot 10^{-6}$	P
34	$564.6 \cdot 10^{-6}$	$415.4 \cdot 10^{-6}$	P
bei $350^\circ$			
0	$-0.42 \cdot 10^{-6}$	—	—
6	$496.0 \cdot 10^{-6}$	P	P
11	$467.7 \cdot 10^{-6}$	P	P
17	$426.9 \cdot 10^{-6}$	P	P
22	$407.3 \cdot 10^{-6}$	$366.0 \cdot 10^{-6}$	P
28	$335.5 \cdot 10^{-6}$	$272.8 \cdot 10^{-6}$	P
34	$317.6 \cdot 10^{-6}$	$244.2 \cdot 10^{-6}$	P

einer ferromagnetischen Phase hin. Letztere ist aber eine thermisch instabile Phase: am besten zeigen das die Suszeptibilitätswerte bei höheren Temperaturen, z. B. bei 350°. Diese Werte sind schon von vornherein niedriger und fallen mit zunehmender Erwärmungszeit noch weiter ab. Man konnte also auf Grund der Suszeptibilitätsmessungen feststellen, daß 200° gerade diejenige Temperatur ist, bei der sich die ferromagnetische Phase langsam (allerdings nur spurenweise) ausbildet, und daß die genannten Phasen bei dieser Temperatur in größerer, beobachtbarer Menge erst nach einjährigem Erwärmen entstehen. Dagegen ist für die Bildung der ferromagnetischen Phase die Temperatur von 250° als optimal anzusehen. Bei dieser Temperatur nimmt die Menge der erwähnten Phase mit der Zeit rasch zu. Bei höheren Temperaturen, z. B. bei 300° und vor allem bei 350° (s. Tabelle 1) bildet sich die ferromagnetische Phase anfänglich reichlich, aber nach längerer Wärmeeinwirkung bleibt sie stufenweise wieder weg.

Mit der magnetischen Waage für Ferromagnetika versuchten wir die Größenordnung der spezifischen Magnetisierung für diese Präparate zu ermitteln. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 dargestellt. Solange die spezifische Magnetisierung bei 250° mit der Zeit zunimmt, ist bei 350° eine bedeutende Verringerung derselben zu beobachten. Die Tabellenwerte zeigen, daß – unabhängig von der Art der ferromagnetischen Phase – die Magnetisierung schwächer ist, als sie der Masse nach sein sollte. Die Erscheinung läßt darauf schließen, daß diese Phase unter den Erwärmungsprodukten mengenmäßig nicht die reichste ist.

Zur Identifizierung der festen Zersetzungsprodukte haben auch die Ergebnisse der klassischen chemischen Analyse beigetragen. In Tabelle 3 werden die Analysenwerte des außerhalb des Komplexes befindlichen Eisens, des Gesamteisens sowie der aus der Differenz dieser Werte berechnete Eisengehalt im Komplex als Funktion der Temperatur dargestellt.

Tabelle 2

Spezifische Magnetisierung  $\left(\frac{Gs \cdot cm^3}{g}\right)$  der Erwärmungsprodukte des Kaliumhexacyanoferrats (II)

Tage Temperatur, °C	6	11	17	22	28	34
250	1.63	1.69	1.73	1.76	1.87	1.89
350	1.60	1.48	1.39	1.38	1.31	1.13

Bei 200° nimmt der Gehalt an Eisen und Kalium mit der Erwärmungszeit zu. Dies kann zum Teil dem Wasserverlust des Präparates zugeschrieben werden. Der weitere Anstieg des Eisen- und Kaliumgehaltes nach mehr als 171 Tage dauernder Erwärmung ist bereits auf die teilweise Zersetzung des komplexen Hexacyanoferrat(II)-Anions zurückzuführen. Das beweist auch die Anwesenheit des Eisens außerhalb des Komplexes.

Tabelle 3

Analysenwerte der Erwärmungsprodukte des Kaliumhexacyanoferrats (II)

Gewichtsprozent							
Tage	Fe außer dem Komplex	Fe im komplexen Anion	Gesamt-Fe	K	C	N	H
bei 200 °							
0	0	13.18	13.18	36.67	17.20	20.07	1.30
28	0	14.02	14.02	39.83	18.62	21.20	0.50
171	0.34	13.86	14.20	40.21	19.15	22.61	0.31
324	1.57	13.23	14.80	40.81	19.41	22.65	0.20
471	2.98	12.17	15.15	41.87	17.26	20.77	0.15
bei 250 °							
0	0	13.18	13.18	36.67	17.20	20.07	1.30
11	15.51	0.26	15.77	41.50	4.90	1.54	0.67
22	15.80	0	15.80	41.57	4.28	1.46	0.60
34	16.01	0	16.01	42.06	4.01	1.24	0.62
bei 350 °							
0	0	13.18	13.18	36.67	17.20	20.07	1.30
11	15.36	0	15.36	40.00	3.81	1.41	0.52
22	15.30	0	15.30	39.50	3.52	1.33	0.50
34	15.26	0	15.26	39.30	3.39	1.01	0.50

Bei Erwärmung auf 250° kann man aus dem Eisengehalt außerhalb des Komplexes schließen, daß das komplexe Anion nach elftägiger Erwärmung praktisch vollständig zerstört ist. Seine Zersetzung geht bei 350° – wie zu erwarten war – noch schneller vor sich.

Es kann nicht übersehen werden, daß der Zersetzungsverlauf von Kristallwasser enthaltenden Verbindungen zu den Ergebnissen der Wasserstoffbestimmung in scheinbarem Widerspruch steht. Bei 200° erhält man nach entsprechender Erwärmungszeit einen niedrigeren Wasserstoffgehalt als bei höheren Temperaturen. Das hängt natürlich mit der fast enormen Absorptionsfähigkeit des Wassers seitens der Präparate aus ihrer Umgebung zusammen, die bei höheren Temperaturen, vor allem bei 250° erhalten wurden. Trotz der eingangs erwähnten Maßnahmen lassen sich die Erwärmungsprodukte vor der Umgebungsfeuchtigkeit, wie ersichtlich, schlecht schützen.

Ähnlich den kleinen Unterschieden im magnetischen Verhalten, zeigten die bei 200° verschieden lang erwärmten Präparate im Anfangsstadium auch röntgenographisch keine bedeutenden Unterschiede. Wesentliche Unterschiede werden im Beugungsbild erst nach längerer Erwärmungszeit sichtbar.

Abbildung 1 zeigt das Beugungsdiagramm des Ausgangspräparates, d. h. des Hexacyanoferrats(II) mit drei Molekül Kristallwasser. Das Beugungsdiagramm 2 ist das Bild desselben Komplexes nach 471 Tage dauernder ununterbrochener Erwärmung.

Das erste Beugungsdiagramm stimmt mit dem zu erwartenden Bild einer Verbindung mit drei Wassermolekeln überein, das monoklin kristallisiert und ein pseudo-tetragonales Gitter bildet.

Vergleicht man das Diagramm des Ausgangspräparates und das der bei  $200^\circ$  471 Tage hindurch erhitzten Substanz mit denen von zeitweise erwärmten Präparaten, so kann man feststellen, daß das Präparat mit der Zeit immer mehr zer-

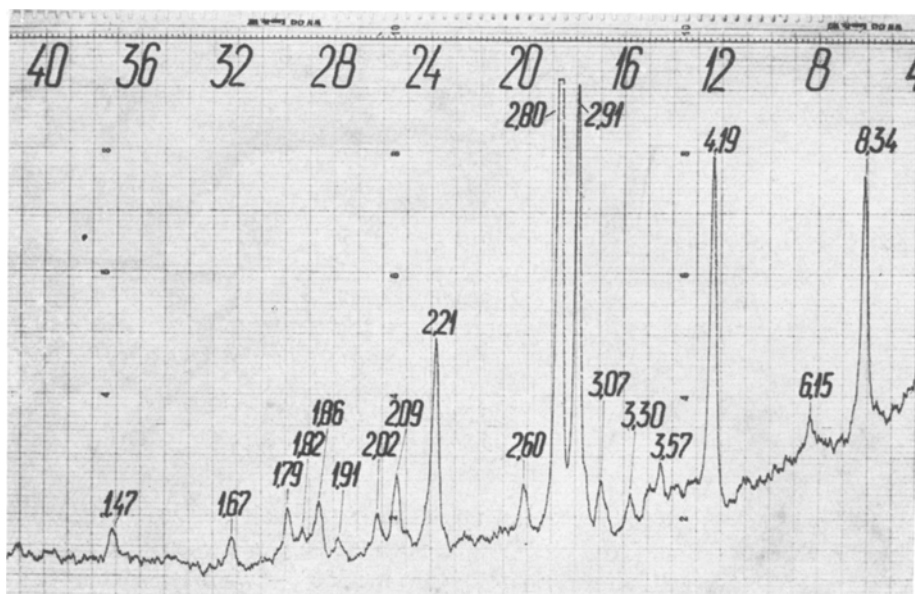


Abb. 1. Beugungsdiagramm des  $K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3H_2O$

kleinert wird und auf manchen Ebenen starke Deformationen sichtbar werden. Nach 471 Tage dauernder Erwärmung entsprechen alle Linien des Beugungsbildes dem wasserfreien Kaliumhexacyanoferrat(II), was übrigens schon nach einigen Erwärmungstunden bemerkbar ist. Somit kann behauptet werden, daß das Hexacyanoferrat(II) bei  $200^\circ$  während der untersuchten Erwärmungszeit zunächst entwässert und im weiteren zerkleinert wird, wobei es eine Tendenz zum Schwund seines Kristallgefüges zeigt. Leider ist im Beugungsdiagramm 2 keine zweite kristalline Phase, die den Ferromagnetismus klären könnte, zu beobachten.

Das Verschwinden der kristallinen Phasen – bzw. der primären Phase des Kaliumhexacyanoferrats(II) – erfolgt unter den gewählten Versuchsbedingungen über  $200^\circ$  aber unter  $250^\circ$ . Der größte Schwund ist bei  $220^\circ$  festzustellen. Die

Röntgenbilder sind völlig verschwommen, und das Ablesen der Netzebenenwerte ist ganz unmöglich. Deswegen wurde in Abbildung 3, die genügend leserlich ist, das Beugungsdiagramm eines Präparates nach 34 Tagen Erwärmungszeit bei  $250^\circ$  vorgeführt. Die dort vorhandene kristalline Phase ist nach einigen Stunden der

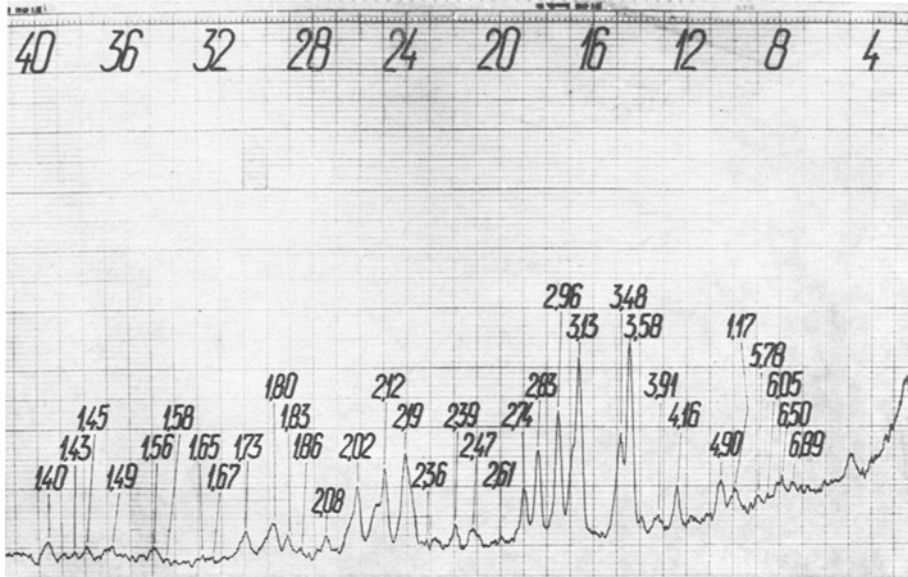


Abb. 2. Beugungsdiagramm eines bei  $200^\circ$  471 Tage erwärmten  $K_4[Fe(CN)_6]$

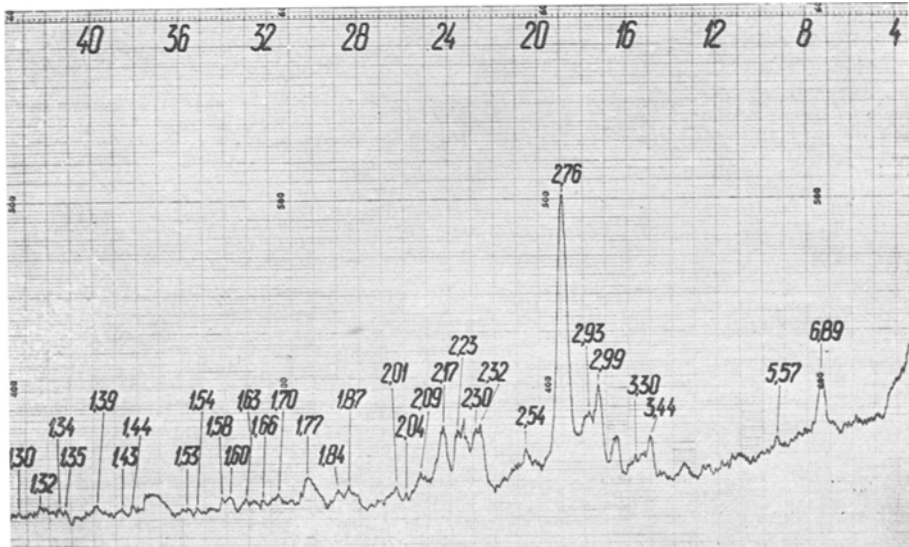


Abb. 3. Beugungsdiagramm eines bei  $250^\circ$  34 Tage erwärmten  $K_4[Fe(CN)_6]$

Erwärmung bereits feststellbar, aber noch schwer zu identifizieren. Diese Phase stammt von Kaliumkarbonat. In der Mehrzahl seiner Spitzen bilden die breiten Linien einen hohen großen Hintergrund, der fast den ganzen Winkelbereich des Beugungsdiagramms überdeckt. Dies ist der Grund dafür, daß das Kalium-

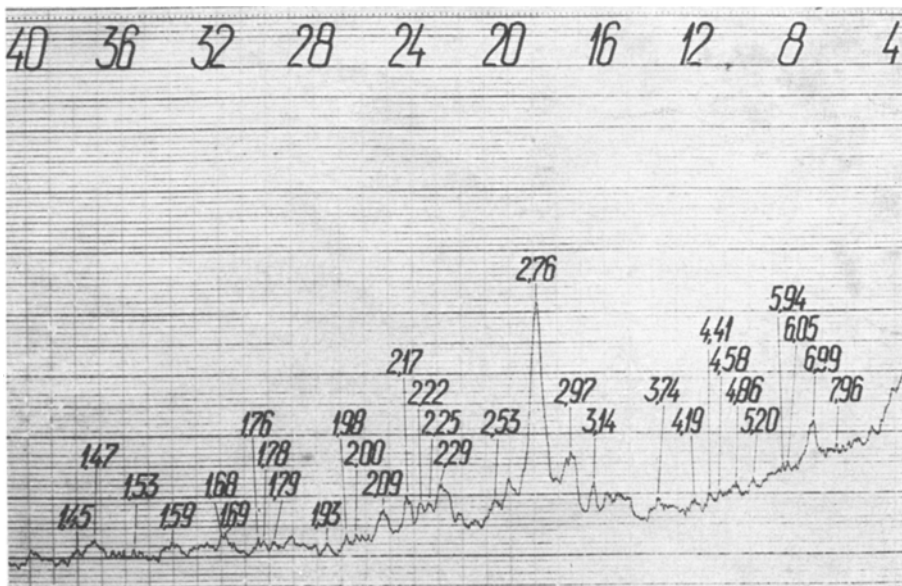


Abb. 4. Beugungsdiagramm eines bei  $350^\circ$  34 Tage erwärmten  $K_4[Fe(CN)_6]$

karbonat — das einerseits wegen seiner niedrigen Kristallsymmetrie an Reflexen sehr reich ist, andererseits dazu noch schlecht entwickelte, kleine Kristallite bildet — die Identifizierung des Trägers ferromagnetischer Eigenschaften sehr erschwert.

Die charakteristischen Linien von  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , das Träger des Ferromagnetismus sein könnte, sind durch die breiten Spitzen des Kaliumkarbonats verdeckt. Dasselbe gilt für die ferromagnetischen Phasen vom Karbid- oder Nitrit-Typ. Die von den Literaturangaben abweichende Intensität der Kaliumkarbonat-Linien, die auf die Beteiligung von mindestens zwei Phasen an der Intensität einer betreffenden Reflexion deuten könnte, kann leider keine Grundlage für korrekte Schlußfolgerungen sein.

Die Intensität der Hauptreflexionen des Kaliumkarbonats ist nämlich vom Wassergehalt stark abhängig, dieser ist aber wegen der enormen Hygroskopizität der Präparate genau nicht festzustellen. In diesem Zusammenhang ist erwähnenswert, daß die Ursache der bisher unermittelten Struktur einer so einfachen Verbindung, wie Kaliumkarbonat gerade diese Sachlage sein könne.



Die für den Ferromagnetismus verantwortliche Phase konnte also bei  $250^\circ$ , obgleich sie hier vermutlich in größten Mengen entstand, röntgenographisch nicht identifiziert werden. Ebenso war die Identifizierung der Beugungsdiagramme der auf  $300$  und  $350^\circ$  erwärmten Präparate unmöglich. Das Beugungsdiagramm wurde bei der letztgenannten Temperatur aufgenommen: diese war die höchste Temperatur, bei der es sich noch lohnte nach dem Träger des Ferromagnetismus zu suchen. Über  $350^\circ$  zeigen nämlich die erwärmten Präparate des Kaliumhexacyanoferrats(II) keinen Ferromagnetismus mehr.

Auf dem Beugungsdiagramm 4 ist in der Nähe des Netzebenenabstandes  $d = 3.74 \text{ \AA}$  eine Erhebung mit breitem Winkelbereich sichtbar. Man könnte sie eventuell als die Hauptspitze des  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  ( $d = 3.69 \text{ \AA}$ ) deuten. Falls die zur Identifizierung notwendige zweite Linie dieses Oxids ( $d = 2.68 \text{ \AA}$ ) vorhanden wäre, wäre sie von dem sehr breiten linken Abhang der Kaliumkarbonat-Hauptreflexion ( $d = 2.76$ ) ohnehin überdeckt. Die kleine Erhebung bei  $d = 2.53 \text{ \AA}$  könnte entweder als eine Reflexion des  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  oder als die Hauptlinie (Ebene 311) der Spinellform von  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , also einer ferromagnetischen Modifikation des Eisenoxids interpretiert werden. Leider ist die Feststellung der zweiten, meist charakteristischen Hauptlinie der letzteren Eisenoxidmodifikation ( $d = 2.94 \text{ \AA}$ ), wegen der Abdeckung dieses Diagrammbereiches durch die sehr starken Spitzen des Kaliumkarbonats bei  $2.76$  und  $2.97$  nicht gelungen.

Auf Grund des Temperaturbereiches der ferromagnetischen Beständigkeit – mit Rücksicht auf die Messung der magnetischen Eigenschaften der Präparate – konnte also lediglich festgestellt werden, daß im Laufe einer Zersetzung bei Luftzutritt der Träger ferromagnetischer Eigenschaften das  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  ist. Versuche, dieses Oxid vom Kaliumkarbonat durch Auswaschen mit reinem bzw. leicht angesäuertem Wasser zu trennen, blieben erfolglos. Alle Waschversuche riefen eine noch stärkere Peptisation der bereits feinkristallinen Phasen hervor, demzufolge zeigte der Rückstand nach Lufttrocknung ein für amorphe Stoffe charakteristisches Bild; überdies war der Rückstand auch nicht mehr ferromagnetisch.

Es spricht noch ein Argument dafür, daß als Träger der ferromagnetischen Eigenschaften das indirekt nachgewiesene  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  anzusehen ist, und dies ist die Farbe der ferromagnetischen Präparate. Die ursprünglich goldgelbe Tönung geht nach den ersten Erwärmungsstunden mit Zunahme der spezifischen Magnetisierung ins Ziegelbraune über. Im untersuchten System kann diese Farbe nur den zwei kristallinen Modifikationen des Eisenoxids, entweder der  $\alpha$ - oder der  $\gamma$ -Modifikation zugeschrieben werden. Wegen den abweichenden magnetischen Eigenschaften kann natürlich nur die zweite Modifikation, d. h. das  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  in Betracht kommen.

### Literatur

1. G. W. SEIFER, Neorg. Khimii, 8 (1963) 1172.
2. G. W. SEIFER, Zh. Neorg. Khimii, 9 (1964) 2085.
3. B. MOHAI, J. Thermal Anal., 3 (1971) 403.
4. B. MOHAI, Acta Chim. Acad. Sci. Hung. 62 (1969) 217.
5. B. MOHAI und L. BAGYIN, J. Inorg. Nucl. Chem., 33 (1971) 3311.
6. W. WOLSKI und B. PORAWSKI, J. Thermal Anal., 7 (1975) 139.

RÉSUMÉ — On a établi que la limite de la stabilité thermique de  $K_4[Fe(CN)_6]$  en présence d'air s'élève à 200°. Entre 200 et 350°, la décomposition du complexe donne des produits intermédiaires ferromagnétiques. Ce ferromagnétisme s'explique par la formation de  $\gamma-Fe_2O_3$ . A 250°, la phase cristalline dominante est constituée par du carbonate de potassium.

ZUSAMMENFASSUNG — Es wurde festgestellt, daß unter Luftzutritt die Grenze der thermischen Beständigkeit des  $K_4[Fe(CN)_6]$  bei 200° liegt. Die Zersetzung des Komplexes führt im Temperaturbereich von 200° bis 350° zu ferromagnetischen Intermediären. Der Ferromagnetismus der erwärmten Präparate konnte mit der Bildung von  $\gamma-Fe_2O_3$  erklärt werden. Bei 250° besteht die vorherrschende kristalline Phase aus Kaliumkarbonat.

Резюме — Найдено, что граница термической устойчивости  $K_4[Fe(CN)_6]$  на воздухе, находится при 200°. Разложение комплекса в области температур 200°—350° приводит к образованию промежуточных ферромагнитных продуктов. Ферромагнетизм этих продуктов может быть объяснен образованием  $\gamma-Fe_2O_3$ . При 250° кристаллическая фаза состоит главным образом из карбоната калия.