

Über die magnetische Untersuchung der Zersetzungsprodukte des Kobalt(II)-hexacyano-ferrates

Von

Włodzimierz Wolski, Mieczysław Tarzyński, Urszula Politańska
und Antoni Kwiatkowski

Aus der Abteilung für Magnetochemie der Universität Poznań

Mit 3 Abbildungen

(Eingegangen am 22. Januar 1965)

Kobalt(II)-hexacyanoferrat wird in der Luft zersetzt und die Zersetzungsprodukte werden analytisch, durch Röntgenaufnahmen und magnetische Messungen identifiziert.

Die Rückstände, deren Zusammensetzung von der Zersetzungstemperatur abhängt, bestehen hauptsächlich aus Co , Co_3O_4 , $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, CoFe_2O_4 und CoO .

Kobalt(II)—Eisen(III)-hexacyanid ist eine Verbindung mit verhältnismäßig geringer thermischer Beständigkeit. In Abhängigkeit von der Glühtemperatur tritt erst eine unvollständige Entwässerung ein*, während die völlige Wasserabgabe mit der Zersetzung des Komplexes verbunden ist. In Gegenwart von Luft führt die thermische Zersetzung des ursprünglich paramagnetischen Stoffes, wie wir im einzelnen weiter unten zeigen werden, über verschiedene intermediäre ferromagnetische Phasen, deren Zusammensetzung von der Zersetzungstemperatur abhängt, zum Kobalteisen(III)-oxid und Kobalt(II)-oxid.

Als Ausgangsmaterialien dienten wäßrige Lösungen von Kobalt(II)-nitrat und Kalium-eisen(III)-hexacyanid, die mit einem Überschuß von Kobaltnitrat bei Zimmertemp. zusammengemischt wurden. Das kristalline, dunkelrot-braune Salz wurde abfiltriert und dann mit destill. Wasser bis zur K^+ - und NO_3^- -Freiheit gewaschen, und bei Raumtemp. getrocknet; Analysenzahlen: Tab. 1.

5 g $\text{Co}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ wurden in einem unglasierten Porzellanschiffchen in einen Trockenschrank oder Silitofen gesetzt, dessen Temperatur mit einem

* Obwohl das Salz als kristallwasserfrei gilt; s. z. B.: B. P. Nikolski, Handbuch des Chemikers, Bd. 2, 69 (Berlin 1957).

Thermoelement genau eingestellt werden konnte, die Heizung eingeschaltet und nach 240stdg. Tempern die Schiffchen herausgenommen. Sie wurden im Vakuum-Exsikkator aufbewahrt.

Von den so gewonnenen Präparaten wurden Röntgenaufnahmen angefertigt. Die röntgenographische Untersuchung wurde nach dem *Debye—Scherrerschen* Verfahren in einer VEM-Kammer von 57,3 mm Durchmesser durchgeführt. Die Belichtungszeiten mit gefilterter Kobalt-K α -Strahlung betragen 3 Stdn. Betriebsdaten: 45 kV, 15 mA. Die Intensitätsverhältnisse der Interferenzen wurden mit dem Schnellphotometer G III Carl-Zeiss-Jena bestimmt.

Tabelle 1. Elementaranalyse der Zersetzungsprodukte des Kobalt(II)-Eisen(III)-hexacyanids

%	20°	50°	100°	110°	120°	130°	140°	150°	160°	170°	180°	190°
N	22,15	22,64	23,23	23,41	23,62	23,83	23,50	14,00	11,00	6,13	4,17	4,01
C	18,37	18,70	18,91	18,99	19,13	19,21	19,00	10,98	8,71	4,28	2,97	1,72
H	2,02	1,70	1,64	1,52	1,46	1,37	1,31	1,29	1,25	1,21	1,17	1,09

Die quantitative Elementaranalyse des $\text{Co}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ und der daraus durch Tempern bei verschiedenen Temp. erhaltenen Produkte wurde nach dem Halbmikroverfahren mit einer Universalfüllung durchgeführt und der Stickstoffgehalt nach *Dumas* bestimmt, Kalium flammenphotometrisch (K-Filter, Flammenphotometer Carl-Zeiss-Jena Modell III). Parallel zu den röntgenographischen und analytischen Untersuchungen wurden die magnetischen Suszeptibilitäten und die spezif. Magnetisierung bestimmt, erstere mit einer magnetischen Waage nach *Gouy* (mit einer maximalen Feldstärke von 2200 Oe, letztere mit einer automatischen Waage für ferromagnetische Stoffe mit einem photoelektrischen Nullindikator). Alle Untersuchungen wurden bei Zimmertemp. ausgeführt.

Ergebnisse

Wie die analytische Untersuchung gezeigt hat, war das auf oben beschriebene Weise hergestellte, wasserhaltige Präparat mit Kaliumionen verunreinigt. Die Analyse ergab 4,1% Kaliumgehalt, welcher trotz mehrmaliger Abfiltrierung nicht ausgewaschen werden konnte. Dieser Befund kann nicht als überraschend betrachtet werden, da fast alle Eisen(II)- und Eisen(III)-cyanokomplexsalze K enthalten, wenn man von Kaliumsalzen ausgeht¹.

Der Ausgangsstoff — $\text{Co}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ — erfährt bis 130° innerhalb einer Erwärmungszeit von 240 Stdn. noch keine chemische Veränderung und in den Röntgenogrammen dieser Präparate treten nur die Interferenzen des Ausgangsstoffes auf. Über 130° gibt das Kobalt(II)-eisen(III)-hexacyanid nach und nach einen Teil seines Wassergehalts ab. Im Zusammenhang mit der Entwässerung beobachtet man eine Zunahme des Stickstoff-

¹ E. F. Belen'kii und I. W. Riskin, Хим. и Технол. Пигментов, Госхимиздат Ленинград 1960, 589; Chem. Abstr. 55, 8886 i.

und Kohlenstoffgehalts und eine Wasserstoffabnahme. Durch die bei sehr langem Erwärmen erfolgende Dehydratation nimmt der Ausgangsstoff bei 50° eine Dunkelviolett-, bei 100° Dunkelbraun- und bei 150° Schmutzigbraunfärbung an.

Wie aus Tab. 1 ersichtlich, war bereits bei ungefähr 140° C eine leichte Abnahme der N- und C-Gehalte zu beobachten; aus dem Verlauf der Suszeptibilitätskurve in Abhängigkeit von der Zersetzungstemperatur ist

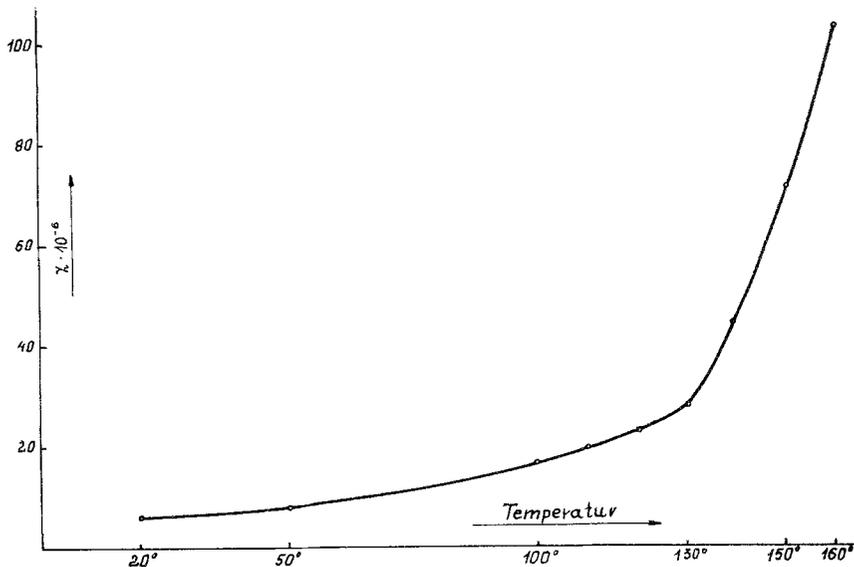
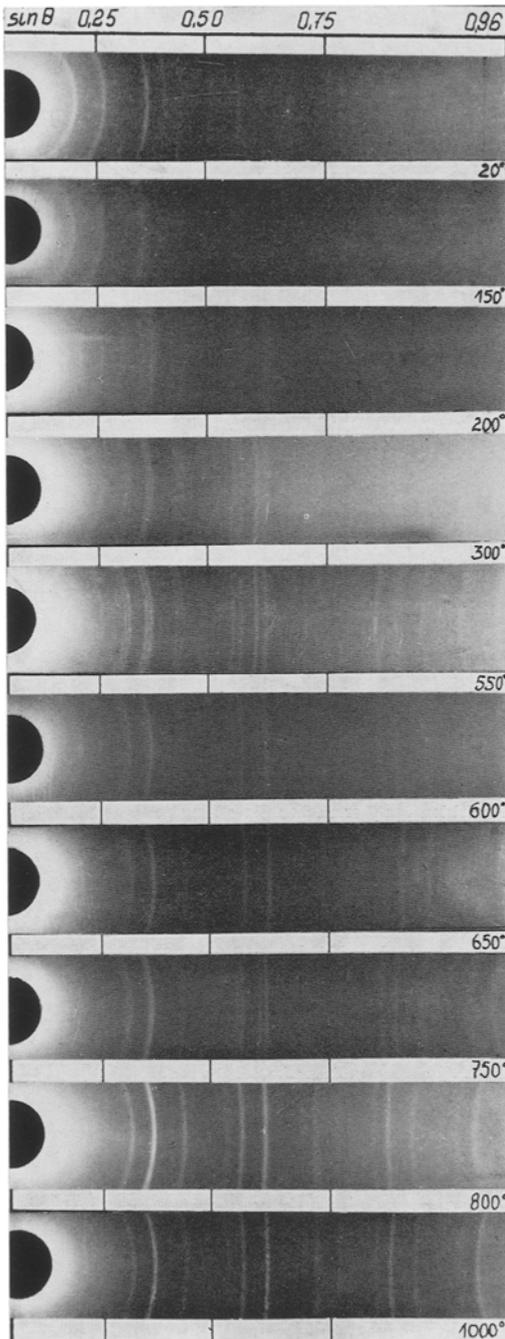


Abb. 1. Suszeptibilitätskurve von Produkten der thermischen Zersetzung des $\text{Co}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$

sogar zu schließen, daß bereits bei 130° eine geringe Zersetzung des Ausgangsstoffes stattgefunden hat. Wie aus der Abb. 1 zu erkennen ist, hat die Kurve hier einen deutlichen Knickpunkt. Die hiermit verbundene Steigerung der Suszeptibilität ist auf eine Bildung der ferromagnetischen Verbindung zurückzuführen, da das Präparat eine schwache Feldstärkeabhängigkeit zeigte.

Es ist bemerkenswert, daß bei Berücksichtigung der magnetischen Messungen als obere Grenze der thermischen Beständigkeit für $\text{Co}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ eine Temperatur von $\sim 130^\circ$ angenommen werden muß; die analytischen Befunde weisen auf eine Zersetzungstemperatur von ungefähr 140° hin. Die röntgenographische Untersuchung dagegen zeigt Störungen des ursprünglichen Gitters erst beim Übergang zu einer Temperatur von etwa 150°, obwohl bei der angewandten Temperatur die Röntgenaufnahme noch keine neuen Reflexe ergab.

Die im Temperaturbereich von 160—190° erhaltenen Präparate gaben schlecht deutbare Diagramme mit schwachen Linien, die nicht mehr dem



Kobalt(II)-eisen(III)-hexacyanid zuzuschreiben waren. Erst bei Übergang zu noch höheren Temperaturen kann man die entstandenen neuen Phasen röntgenographisch identifizieren. Die röntgenographische Untersuchung des bei 200° hergestellten Zersetzungsproduktes ergab, daß vier neue Phasen auftreten. Es sind dies: γ -Eisenoxid, α -Eisenoxid, metallisches Kobalt und Kobalt(II, III)-oxid. Gleichzeitig beobachtet man eine Magnetisierung von $\sigma_{20} = 3 \frac{\text{Gauß} \cdot \text{cm}^3}{\text{g}}$, hauptsächlich durch $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ bedingt. Dieses Phasensystem tritt im Temperaturgebiet von $200\text{--}400^\circ$ auf. Aus den Intensitätsverhältnissen der Interferenzen ist jedoch zu schließen, daß um so größere Mengen Co_3O_4 und $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ entstehen, je höher die Zersetzungstemperatur ist, daß aber die Co- und $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Phasen verschwinden (siehe Abb. 2). In Übereinstimmung mit dem röntgenographischen Befund zeigten die magnetischen Messungen ebenfalls, daß mit Stei-

Abb. 2. Debyeogramm von Produkten der thermischen Zersetzung des $\text{Co}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$

gerung der Temperatur auf 450° die spezifische Magnetisierung der Zersetzungsprodukte steigt, hauptsächlich durch Zunahme von γ -Fe₂O₃. Abb. 2 stellt graphisch die Magnetisierung in Abhängigkeit von der Zersetzungstemperatur dar.

Bei Erwärmen auf 450° erhält man Reaktionsprodukte, deren Röntgendiagramme nur 3 Phasen zeigen, und zwar CoCo₂O₄, α -Fe₂O₃ und γ -Fe₂O₃.

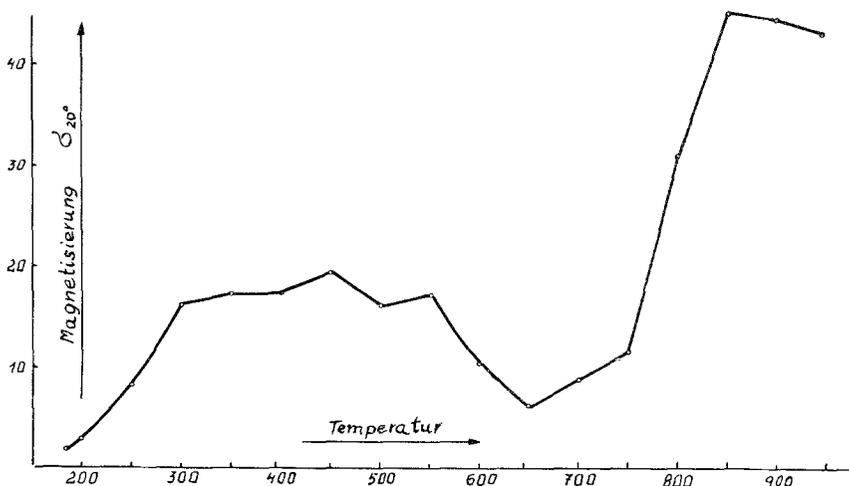


Abb. 3. Magnetisierungskurve von Produkten der thermischen Zersetzung des Co₃[Fe(CN)₆]₂

Obwohl die Zersetzungsprodukte, die im Temperaturgebiet von 200—450° erhalten wurden, noch kleine Mengen Stickstoff und Kohlenstoff enthalten (siehe Tab. 2), haben wir die Anwesenheit von Nitriden und Carbiden nicht beobachten können.

Tabelle 2. Elementaranalyse der Zersetzungsprodukte des Kobalt(II)-Eisen(III)-hexacyanids

%	200°	250°	300°	350°	400°	450°
N	3,04	2,71	2,54	1,61	0,66	0,30
C	1,36	1,02	0,97	0,80	0,50	0,19
H	1,03	0,52	0,45	0,31	0,27	0,12

Vergleicht man die Röntgendiagramme der bei 500, 550 und 600° C erhaltenen Reaktionsprodukte, so findet man bei allen die Linien des γ -Fe₂O₃ (deren Intensitäten mit Temperaturanstieg schwächer werden), die Interferenzen von Co₃O₄ (die bei Temperatursteigerung deutlich hervortreten) und die Reflexe von α -Fe₂O₃. In Zusammenhang mit der abnehmenden Beständigkeit des γ -Fe₂O₃ bemerkt man einen starken Abfall des σ -Werts in dem Kurvenverlauf der Abb. 3.

Zehntägige Erwärmung des $\text{Co}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ auf 650° führt zur Entstehung von Co_3O_4 und in einem untergeordneten Grad von $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

Diese Co_3O_4 -Phase tritt auch in den Produkten, die durch thermische Zersetzung bei 700° und 750° hergestellt wurden, auf.

Während man im Röntgenbild des bei 700° entstandenen Reaktionsproduktes außer Co_3O_4 noch $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nur in einem geringen Bruchteil findet, wurden im Röntgenbild der bei 750° gewonnenen Präparate neben der Co_3O_4 -Phase auch neue Interferenzen beobachtet, die einer Ferratphase zuzuordnen sind. Gleichzeitig war damit wiederum eine Magnetisierungszunahme verbunden, die bis auf 850° stark ansteigt.

Bei Temperatursteigerung über 750° entsteht ausschließlich Kobalt-eisen(III)-oxid als festes Reaktionsprodukt.

Nach dem Glühen bei 800, 850, 900 und 950° geben die Produkte ein scharfes Diagramm, in dem nur Linien des CoFe_2O_4 -Gitters auftreten.

Nach 240stdg. Tempern in Luft bei 1000° ließ das entstandene Produkt im Röntgenbild neben den Linien des CoFe_2O_4 -Gitters auch die charakteristische Linie ($d = 2,12$) des CoO erkennen, welches im gegebenen Molverhältnis $\text{CoO}:\text{Fe}_2\text{O}_3$ keine feste Lösung bilden kann².

CoFe_2O_4 und CoO sind Endprodukte. Durch weitere Steigerung der Glühtemperatur erleidet das Phasensystem keine weitere Veränderung.

Die beschriebenen röntgenographischen Ergebnisse decken sich praktisch vollkommen mit den magnetischen Eigenschaften; aus dem Kurvenverlauf in Abb. 3 ist zu ersehen, daß eine Steigerung der Glühtemperatur über 850° wieder zu einem Absinken des σ -Wertes führt. Dies ist mit einer Bildung von kristallinem CoO neben Kobalt-eisen(III)-oxid eng verbunden.

Aus den vorstehenden Darlegungen geht eindeutig hervor, daß die im Phasensystem vor sich gehenden Änderungen, die stark temperaturabhängig sind, sich schneller aus den magnetischen Messungen als auf röntgenographischem Wege feststellen lassen.

Es handelt sich nicht nur um Präparate, deren Zusammensetzung, wie oben erwähnt, fast ebenso gut auf analytischem Wege wie durch Messungen der Suszeptibilität ermittelt werden kann, die also im Temperaturbereich von $100\text{--}200^\circ$ erhalten werden, sondern auch um die Identifizierung der Zersetzungsprodukte, die bei höheren Temperaturen entstehen.

Z. B. kann man die Entstehung der „Ferritphase“, welche mit einer Steigerung der Magnetisierung verbunden ist, schon vor der Zersetzungstemperatur 650° feststellen, während röntgenographisch diese Verbindung erst von 750° an beobachtet werden kann.

² N. A. Toropow und A. I. Borisenko, Труды Ленинградск. Технолог. ин-та им. Ленсовета 24, 44 (1952).

In bezug auf das schon bei niedrigen Zersetzungstemperaturen parallele Auftreten beider Modifikationen des Eisen(III)-oxid darf man hervorheben, daß die bisherigen Untersuchungen mit anderen Eisen(II)- und Eisen(III)-cyanverbindungen darauf hinweisen, daß, wie wir früher gezeigt haben³, sich zuerst ausschließlich die γ -Modifikation bildet und erst bei Temperaturen, welche über der Beständigkeitsgrenze der γ -Form liegen, α -Oxid entsteht.

In Zusammenhang mit unseren Untersuchungen über die thermische Zersetzung der Eisen(II)- und Eisen(III)-cyanverbindungen mit Schwermetallen ist bemerkenswert, daß die im Temperaturbereich von 500—700° erhaltenen Zersetzungsprodukte eine hervorragende katalytische Wirksamkeit bei der Dehydratisierung und Dehydrierung organischer Verbindungen aufweisen⁴. Wir haben festgestellt, daß dabei Kaliumspuren, die bei Anwendung von Kaliumferri- und Kaliumferrocyanid als Ausgangsmaterial eingeschleppt werden, eine wichtige Rolle spielen.

Der wichtigste Grund, weshalb Kaliumsalze statt Lithiumsalzen — die sich leichter auswaschen lassen — angewandt wurden, war der, Präparate mit guten katalytischen Eigenschaften zu erhalten.

³ W. Wolski, Roczniki Chem. **34**, 799 (1960); Chem. Abstr. **55**, 10179 g.

⁴ Z. Dudzik und W. Wolski, Изв. АН СССР **1964** (2) 270; Chem. Abstr. **60**, 14370 g.