

Das thermische Verhalten von $\text{Na}_5[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{SO}_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Von

José A. Olabe, Luis A. Gentil, Enrique J. Baran und Pedro J. Aymonino

Aus der Cátedra de Química Inorgánica, Facultad de Ciencias Exactas,
Universidad Nacional de La Plata, La Plata, Argentinien

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 21. April 1975)

The Thermal Behaviour of $\text{Na}_5[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{SO}_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

The thermal behaviour of $\text{Na}_5[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{SO}_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ has been investigated by thermogravimetric and differential thermal analysis. Detailed studies of the decomposition residues using various physicochemical methods show that decomposition occurs in a manner similar to that previously postulated for related compounds.

In einer früheren Arbeit haben wir das thermische Verhalten verschiedener Komplexverbindungen der allgemeinen Formel $[\text{Fe}(\text{CN})_5L]^{n-}$, die man gewöhnlich als „Prussiate“ bezeichnet, untersucht¹. Dabei konnten wir einen direkten Zusammenhang zwischen der Temperatur, bei welcher der Fremdligand L abgegeben wird, und seiner Lage in der spektrochemischen Reihe feststellen, sowie auch ein plausibles Zersetzungsschema für diese Verbindungen vorschlagen.

Eines der auffallendsten Ergebnisse der erwähnten Untersuchung war die Tatsache, daß in allen Fällen — bis auf $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}_2]^{4-}$ und $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{SO}_3]^{5-}$ — die Abgabe des Liganden L mit einem endothermen Prozeß verbunden war, während bei den letzteren Komplexen die Abgabe von NO_2^- bzw. SO_3^{2-} mit einer exothermen Reaktion zusammenhing. Diese Tatsache ließ uns vermuten, daß in diesen Fällen ein anderer Zersetzungsmechanismus auftreten könnte. Um das zu klären, haben wir jetzt das thermische Verhalten von $\text{Na}_5[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{SO}_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ näher untersucht.

Da in der vorangehenden Arbeit die Temperaturbestimmung der Abgabe des SO_3^{2-} -Ions nur näherungsweise möglich war, weil auf den *DTA*-Kurven nur ein ziemlich breiter und flacher exothermer Peak festzustellen war¹, haben wir zunächst bessere experimentelle Bedingungen mit höherer Empfindlichkeit bei den *DTA*- und *TGA*-

Messungen gewählt und ausgearbeitet. Es gelang uns so, die Zersetzungstemperatur genauer festzulegen.

Ein typisches Thermogramm von $\text{Na}_5[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{SO}_3] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ ist in Abb. 1 und Tab. 1 wiedergegeben. Zwei interessante Tatsachen sind zu beobachten: erstens, daß der exotherme Peak bei 345°C prak-

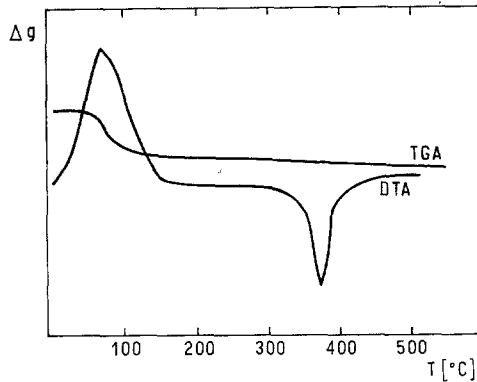


Abb. 1. Thermogramm von $\text{Na}_5[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{SO}_3] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$

Tabelle 1. *Thermische Zersetzung von $\text{Na}_5[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{SO}_3] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$*

Temperatur	Gewichts- abnahme	Zersetzungs- produkte	Wärme- tönung
75°C^*	8,4%	$2 \text{H}_2\text{O}$ (8,6%)	endotherm
345°C^{**}	—	vgl. Text	exotherm

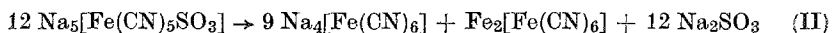
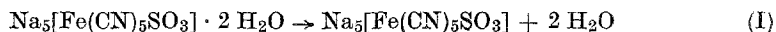
* Spitzentemperatur.

** Anfangstemperatur der Zersetzung.

tisch mit keinem nennenswerten Gewichtsverlust verbunden ist und zweitens, daß nach der Wasserabgabe ein geringer, aber kontinuierlicher Gewichtsverlust eintritt (diese Gewichtsabnahme konnte unter den vorher benutzten experimentellen Bedingungen¹ nicht deutlich festgestellt werden).

Wie früher, haben wir auch jetzt den festen Zersetzungsrückstand mit verschiedenen physikalischen Meßmethoden untersucht, um weitere Einsicht in den Zersetzungsmechanismus zu erhalten. Die Auswertung der Resultate dieser Messungen zeigte, daß auch hier, wie bei den ande-

ren schon untersuchten Verbindungen, die ersten beiden Stufen der Zersetzung gemäß folgendem Schema verlaufen:



Schritt I entspricht der endothermen Wasserabgabe, welche bei 75 °C stattfindet. Die Tatsache, daß Schritt II mit einem exothermen Prozeß verbunden ist, läßt sich nur unter der Annahme erklären, daß die Wärme, die bei der Neubildung des Na_2SO_3 -Gitters freigegeben wird, diejenige übertrifft, welche zur Spaltung der Fe—S-Bindung im Komplex nötig ist.

Das vorgeschlagene Reaktionsschema wird durch folgende experimentelle Beweise unterstützt:

a) Die Farbe der Rückstände ist, wie bei den anderen untersuchten „Prussiaten“, gewöhnlich grünlich oder bläulich (die blaue Farbe vertieft sich rasch an der Luft: Bildung von Berlinerblau!).

b) Die Rückstände sind schwach paramagnetisch ($\text{Na}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ist diamagnetisch; der schwache Paramagnetismus wird sicherlich durch die Anwesenheit von $\text{Fe}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ verursacht).

c) Die Pulverdiagramme zeigen die charakteristischen Reflexe von $\text{Na}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ und Na_2SO_3^2 und einige ganz schwache Linien, die entweder von $\text{Fe}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ stammen könnten oder vielleicht auch von seinen Zersetzungsprodukten (vgl. weiter unten).

d) Die IR-Spektren zeigen auch die Banden, welche für $\text{Na}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ und Na_2SO_3 charakteristisch sind (die stärksten Banden von $\text{Fe}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ liegen wahrscheinlich im gleichen Bereich wie diejenigen von $\text{Na}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$; vgl. z. B. ^{1, 3}).

e) Der feste Rückstand ist in Wasser, bis auf eine geringe Menge eines dunkel gefärbten und stark paramagnetischen unlöslichen Produktes, löslich. Ein Elektronenspektrum dieser Lösung zeigte deutlich die charakteristischen Banden von $\text{Na}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ⁴. Durch Heranziehung des bekannten Extinktionskoeffizienten der 320 m μ -Bande und durch genaue Einwaage des Rückstandes (und Abziehen des unlöslichen Anteils) konnte bewiesen werden, daß etwa 75% des löslichen Anteils $\text{Na}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ist (ber. Wert für das angenommene Gemisch von 9 $\text{Na}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ + 12 Na_2SO_3 : 70,7%).

Somit dürfte also der Zersetzungsmechanismus von $\text{Na}_5[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{SO}_3] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ im wesentlichen mit dem der anderen „Prussiate“ übereinstimmen. Der Unterschied in der Wärmetönung der *L*-Abgabe im vorliegenden Fall ist nur darauf zurückzuführen, daß sich hier der Fremdligand in ein festes Salz (Na_2SO_3) verwandelt, während er bei den anderen Komplexen als Gas abgespalten wird (z. B. bei *L* = NH_3 , H_2O , Pyridin, Äthanolamin, etc.).

Die oben erwähnte langsame Gewichtsabnahme, die ab etwa 100 °C beginnt, und die sich nicht einfach erklären läßt, ist möglicherweise durch

eine andere Zersetzung bedingt, die mit dem Hauptzersetzungs Vorgang kompetitiv verläuft.

Interessant ist eine nähere Untersuchung der IR-Spektren der Zersetzungsrückstände:

a) Die Banden der SO_3^{2-} -Gruppen zeigen die erwarteten Änderungen⁵⁻⁷ beim Übergang von dem komplex gebundenen Ion zum Ion im Na_2SO_3 -Kristallgitter (vgl. Tab. 2): die antisymmetrische Valenzschwingung liegt im Komplex bei höherer Frequenz, während

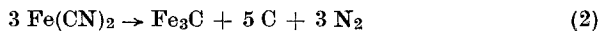
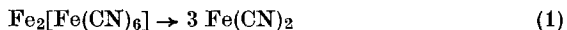
Tabelle 2. Vergleich der SO_3^{2-} -Schwingungen (Werte in cm^{-1})

Komplex ⁶	Zersetzungsrückstände	reines Na_2SO_3 ⁷
1050	$\left\{ \begin{array}{l} 970 \\ \sim 635 \\ 500 \end{array} \right.$	970 $\nu_{\text{as}}(\text{SO})$
960		970 $\nu_{\text{s}}(\text{SO})$
640*		633 $\delta_{\text{s}}(\text{SO}_3)$
525		498 $\delta_{\text{as}}(\text{SO}_3)$

* Neu gemessen.

sich die symmetrische beim Übergang Komplex \rightarrow Salz nicht viel ändern sollte (im Na_2SO_3 fallen beide Valenzschwingungen aber sowieso zusammen⁷). Im Deformationsschwingungsbereich ergibt sich für die symmetrische Deformation eine nur geringe Verschiebung, während die antisymmetrische im Komplex etwas höher liegt.

b) Im Bereich der $\nu(\text{CN})$ -Valenzschwingungen zeigen die Rückstände die ziemlich starke und gut definierte Bande bei etwa 2060 cm^{-1} , welche für wasserfreies $\text{Na}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ charakteristisch ist¹. Dazu tritt aber noch eine zweite, schwächere Bande bei 2220 cm^{-1} auf, die in den IR-Spektren der bisher untersuchten „Prussiate“ nicht zu sehen ist; ihr Ursprung ist im Prinzip nicht einfach zu deuten. Die Tatsache aber, daß diese Bande bei längeren Erhitzen der Proben auf etwa 400°C oder bei Erhitzen auf höhere Temperaturen intensiver wird, weist darauf hin, daß sie wahrscheinlich durch ein Zersetzungsprodukt der primär gebildeten Substanzen hervorgerufen wird. Die Lage dieser Bande zeigt weiterhin, daß dieses Produkt möglicherweise CN-Brücken besitzt (vgl. z. B. ^{5, 8}). Nach Seifer⁹ zersetzt sich $\text{Fe}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ gemäß:



Die erste Stufe [Seifer spricht von einer „Depolymerisierung“ des Eisen(II)-Hexacyanoferrats] soll bei etwa 420°C beginnen, obwohl

es durchaus möglich wäre, daß sie im Falle der Zersetzungsprodukte von $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{SO}_3]^{5-}$, bedingt durch die Anwesenheit größerer Mengen von Fremdprodukten, welche vielleicht eine katalytische Wirkung auf diesen Prozeß haben könnten, bei niedrigerer Temperatur beginnt. Auch die Umordnungsprozesse am Komplexkern, welche der SO_3^{2-} -Abspaltung folgen, könnten zu einer schnelleren Zersetzung von $\text{Fe}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ führen.

Daß bei den anderen, vorher untersuchten „Prussiaten“ diese weitere Zersetzung nicht ersichtlich wird, ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, daß in diesen Fällen die *L*-Abspaltung bei niedrigerer Temperatur stattfindet; da die IR-Aufnahmen praktisch immer nach der Erreichung dieser Temperatur erfolgten, hatte wahrscheinlich die Zersetzung des primär gebildeten $\text{Fe}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ noch nicht begonnen.

Über die Natur des „ $\text{Fe}(\text{CN})_2$ “ ist noch wenig bekannt (vgl. z. B. ¹⁰), aber sicherlich handelt es sich um ein komplexes Cyanid, und es ist durchaus möglich, daß in diesem Komplex CN-Brücken vorhanden sind. Die Umwandlung von „ $\text{Fe}(\text{CN})_2$ “ zu Zementit (Fe_3C) [Gl. (2)] hat wahrscheinlich in den hier untersuchten Temperaturbereich noch nicht oder nur in ganz geringem Ausmaß stattgefunden.

Diese Arbeit wurde mit Unterstützung des „Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas de la República Argentina“ durchgeführt.

Experimenteller Teil

$\text{Na}_5[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{SO}_3] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ wurde aus Natriumnitroprussiat dargestellt⁸. Nach mehrmaliger Umkristallisation wurde die Reinheit der Probe analytisch und IR-spektroskopisch sichergestellt.

Das thermische Verhalten wurde mit einer Apparatur der Fa. Rigaku (Modell YLDG/CN 8002 L2) untersucht, welche eine gleichzeitige Aufnahme der *TGA*- und *DTA*-Kurven ermöglicht. Es wurde bis zu einem Temperaturmaximum von 450 °C mit einer Aufheizgeschwindigkeit von 3 °C/min gearbeitet. Die Messungen wurden im N_2 -Strom (0,1 l/min) durchgeführt, Einwaage zwischen 25 und 35 mg. Als *DTA*-Standard wurde Al_2O_3 benutzt; die Temperaturmessungen erfolgten mit einem Chromel/Alumel-Thermoelement.

Die IR-Spektren wurden an KBr-Preßlingen der Festkörper mit einem Perkin-Elmer 457 Spektralphotometer aufgenommen, die Pulverdiagramme mit einer Apparatur der Fa. Philips (Modell PW 1010). Die magnetischen Messungen wurden mit einer selbstgebauten magnetischen Waage (nach Gouy) durchgeführt.

Literatur

- ¹ L. A. Gentil, J. A. Olabe, E. J. Baran und P. J. Aymonino, *J. Thermal Anal.*, im Druck.
- ² ASTM-Powder Diffraction File. Amer. Soc. for Testing and Materials (1965).

- ³ *A. H. I. Ben-Bassat*, Israel J. Chem. **6**, 91 (1968).
- ⁴ *A. B. P. Lever*, Inorganic Electronic Spectroscopy. Amsterdam: Elsevier. 1968.
- ⁵ *H. Siebert*, Anwendungen der Schwingungsspektroskopie in der Anorganischen Chemie. Berlin-Heidelberg-New York: Springer. 1966.
- ⁶ *E. J. Baran* und *A. Müller*, Z. anorg. allgem. Chem. **368**, 144 (1969).
- ⁷ *S. D. Ross*, Inorganic Infrared and Raman Spectra. London: McGraw-Hill. 1972.
- ⁸ *D. A. Dows*, *A. Haim* und *W. K. Wilmarth*, J. inorg. nucl. Chem. **21**, 33 (1961).
- ⁹ *G. B. Seifer*, Russian J. inorg. Chem. **5**, 33 (1960).
- ¹⁰ *B. M. Chadwick* und *A. G. Sharpe*, Advances in Inorganic Chemistry, Bd. 8, S. 113. New York-London: Academic Press. 1966.

Korrespondenz und Sonderdrucke:

Prof. Dr. E. J. Baran
Facultad de Ciencias Exactas
Calle 47 esq. 115
La Plata
Argentinien