

## Thermogravimetrische Untersuchungen an zeolithischen Erdalkalithioferraten(III)

Herbert Blaha und Herbert Boller\*

Institut für Anorganische Chemie, Universität Wien,  
A-1090 Wien, Österreich

\* Institut für Physikalische Chemie, Universität Wien,  
A-1090 Wien, Österreich

(Eingegangen 31. Mai 1979. Angenommen 22. Juni 1979)

### *Thermogravimetric Investigation of Zeolitic Alkaline Earth Thioferrates(III)*

The degradation of the hydrates of the alkaline earth thioferrates  $M(\text{FeS}_2)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ,  $M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ , resulting from ion exchange on  $\text{KFeS}_2$ , is studied by TG and by X-ray diffraction analysis. The zeolitic character of the very loosely bound water in these compounds is proved. There exist several cristallographically distinct phases as a function of the water content.

(*Keywords: Chalcogenides, Thermogravimetry, Zeolitic Hydrates*)

### Einleitung

Kürzlich ist über die Bildung von faserförmigen Erdalkalithioferraten durch Ionenaustausch an  $\text{KFeS}_2$  berichtet worden<sup>1</sup>. Die Reaktion folgt dem Schema:



Die primär gebildeten Hydrate geben ihr Wasser relativ leicht ab und wandeln sich dabei in andere kristallisierte Modifikationen um. Die einzelnen Produkte stehen zueinander und zur Ausgangssubstanz in einem teilweise topochemischen Zusammenhang, da das kettenförmige polyanionische Strukturelement  $[\text{FeS}]_{\infty}^{-\infty}$  erhalten und entlang der Faserachse orientiert bleibt. Zur näheren Charakterisierung des Hydratwassers und seines Einflusses auf die Stabilität der einzelnen Modifikationen wurde eine thermogravimetrische Untersuchung durchgeführt.

\* Herrn Prof. Dr. O. Hoffmann-Ostenhof zum 65. Geburtstag gewidmet.

## Experimenteller Teil

### *Probenherstellung*

Die Herstellung der Präparate erfolgte durch Umsetzung von  $KFeS_2$  mit den Erdalkalichloriden in wäßriger Lösung, wie bereits ausführlich beschrieben<sup>1</sup>, wobei jedoch meistens das Waschen mit Alkohol unterblieb und die Produkte nur an Luft trockengesaugt wurden.

### *Thermogravimetrie*

Die Messungen wurden mit einem Mettler Thermoanalyser TA1 in Verbindung mit dem Niedertemperaturofen durchgeführt. Die Substanz (jeweilige Einwaage 70—100 mg) befand sich auf einem tellerförmigen Pt-Tiegel von 13 mm Durchmesser.

a) Messungen unter strömendem, über Magnesiumperchlorat getrocknetem Argon bei Atmosphärendruck (etwa 4 l/h). Der Gewichtsverlust wurde sowohl bei isothermen Bedingungen wie auch bei Aufheizung (Aufheizgeschwindigkeit  $1^\circ/\text{min}$ ) bestimmt.

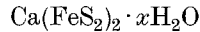
b) Es wurden auch einige isotherme Messungen im Hochvakuum durchgeführt.

Nach den jeweiligen Übersichtsmessungen wurden weitere Einzelmessungen bei verschiedenen Temperaturen bzw. Zeiten (in den Abb. 1—3 durch Pfeile markiert) unter- bzw. abgebrochen, um die Substanzen röntgenographisch zu untersuchen.

### *Röntgenographische Untersuchung*

Zur röntgenographischen Untersuchung wurden in Texturkameras Faserdiagramme aufgenommen ( $CuK\alpha$ -,  $CrK\alpha$ -Strahlung).

## Ergebnisse



In Abb. 1 sind die verschiedenen thermogravimetrischen Messungen zusammengefaßt. Zuerst wurden die Abbaukurven von über Silikagel im Exsikkator getrockneten Proben aufgenommen. Probe a war mit Alkohol, Probe b nur mit destilliertem Wasser gewaschen worden. Da der Unterschied zwischen beiden Kurven zeigt, daß beim Waschen offensichtlich auch Alkohol aufgenommen wird, wurden die weiteren Proben nur mehr mit Wasser gewaschen. Es stellte sich außerdem heraus, daß die Substanzen sehr hygroskopisch sind, so daß daraufhin auf jegliche Trocknung im Exsikkator verzichtet wurde. Eine weitere Probe wurde daher in der Thermowaage bei  $25^\circ\text{C}$  bis zur Gewichtskonstanz, das entspricht einem Wassergehalt vom  $x \approx 5$ , vorgetrocknet (linker Teil der Kurve c in Abb. 1) und dann bei steigender Temperatur abgebaut. Kurve d gibt eine bei  $10^{-4}$  mbar erhaltene Isotherme wieder.

Die Abbaukurven zeigen drei charakteristische Übergangsstellen, deren Temperaturen gut miteinander übereinstimmen. Lediglich der erste Knickpunkt ist bei Kurve a wegen des Alkoholgehalts zu einer

niedrigeren Temperatur verschoben. Bei  $220^{\circ}\text{C}$  ist Gewichtskonstanz erreicht. Die absoluten Gewichtsverluste hängen stark von der jeweiligen Vorbehandlung ab und sind naturgemäß bei der luftgetrockneten Probe am größten. Die Knickpunkte der Kurve b liegen bei Wassergehalten von  $x = 1,5$  und  $x = 0,75$ . Sie deuten das Vorhandensein von verschiedenen fest gebundenem Wasser an.

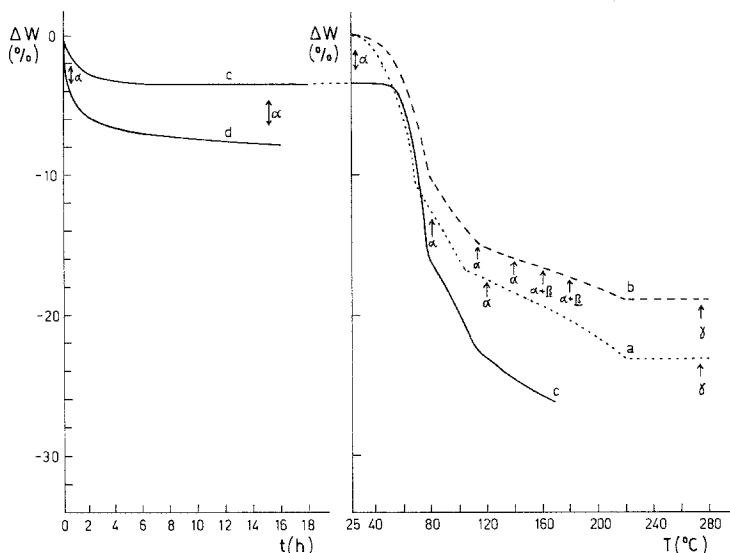
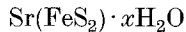


Abb. 1. TG-Kurven von  $\text{Ca}(\text{FeS}_2)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  bei konstanter und bei steigender Temperatur (Erläuterung im Text)

Bemerkenswerterweise erfolgt die röntgenographische Umwandlung nicht in einem der drei Knickpunkte, sondern schleppend im Temperaturintervall zwischen etwa  $160\text{--}180^{\circ}\text{C}$ . Bis zu diesem Temperaturbereich beobachtet man auf den Fäserdiagrammen lediglich das Beugungsmuster der bereits beschriebenen<sup>1</sup> tetragonalen Kristallart (hier als  $\alpha$ -Phase bezeichnet). Das entspricht einem Wassergehalt von  $x > 0,65$ . Im erwähnten Temperaturintervall treten in zunehmendem Maße einige charakteristische neue Reflexe hervor. Der Schichtlinienabstand bleibt derselbe entsprechend einer Identitätsperiode von  $5,4 \text{ \AA}$ , was auf den weiteren Bestand der  $\text{FeS}_2$ -Ketten schließen läßt. Allerdings ist das Kristallgitter dieser hier als  $\beta$  bezeichneten Phase derart gestört, daß eine Ermittlung der Elementarzelle nicht möglich war. Offensichtlich erfolgt in diesem Bereich bereits eine merkliche Zersetzung der Substanz, was sich auch durch eine geringfügige Abschei-

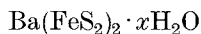
dung von Schwefel bzw. nicht näher definierten Schwefelverbindungen bemerkbar macht. Bei Temperaturen über 220 °C (nach Erreichen der Gewichtskonstanz) beobachtet man röntgenographisch ein neues Faserdiagramm ( $\gamma$ ) mit einem ungefähr verdoppeltem Identitätsabstand von 10,3 Å in Richtung der Faserachse. Da auch in diesem Fall nur wenige Reflexe beobachtbar sind, war eine darüber hinausgehende Auswertung nicht möglich.



In diesem Hydrat ist das Wasser wesentlich weniger fest gebunden. Es kann schon durch Trocknung im Argonstrom bei Raumtemperatur fast vollständig entfernt werden. Man kann an der isothermen Abbaukurve einer Substanz, die in einer mit Wasserdampf gesättigten Atmosphäre (25 °C) aufbewahrt worden war, drei Abschnitte beobachten (Abb. 2): Einen sehr steilen Abfall am Anfang, entsprechend dem Verdampfen oberflächlich adsorbierten Wassers, eine Strecke langsameren Abfalls, entsprechend dem Verlust sehr lose gebundenen Kristallwassers, und schließlich einen Bereich sehr langsamen Gewichtsverlustes, der asymptotisch im wasserfreien Produkt endet.

Die röntgenographische Untersuchung zeigte, daß zwischen dem bereits beschriebenen tetragonalen Hydrat<sup>1</sup> ( $\alpha$ ) und dem wasserfreien  $\text{Sr}(\text{FeS}_2)_2$  ( $\gamma$ ) noch eine weitere Modifikation ( $\beta$ ) auftritt. Das Faserdiagramm dieses Hydrats ergibt einen Identitätsabstand von 5,54 Å; eine Indizierung gelang bisher nicht. Rechnet man den Gewichtsverlust ab dem Beginn des zweiten, flacheren Abschnitts, so ergibt sich ein ungefähre Stabilitätsbereich bezüglich des Wassergehaltes von  $x = 2,5$ — $1,5$  für die  $\alpha$ -Phase und von  $x = 0,5$  bis zu sehr kleinen Werten für die  $\beta$ -Phase.

Wegen der schwachen Bindung des Wassers in den Strontiumthioferraten sind die Abbaukurven bei variabler Temperatur noch weniger gegliedert (Abb. 3). Der erste Teil beider Kurven mit starkem Gewichtsverlust weist bei ungefähr derselben Temperatur einen etwas verwaschenen Wendepunkt auf, der die Bereiche mit überwiegender Abgabe des oberflächlich adsorbierten und des zeolithischen Wassers trennt. Der Gesamtwassergehalt der Proben hängt von der Trocknung, bzw. Luftfeuchtigkeit ab.



Es ist bereits früher die Existenz eines sehr instabilen Hydrates vermutet worden<sup>1</sup>. Nun konnte gezeigt werden, daß dieses röntgenographisch eindeutig identifizierbare Hydrat beim Ionenaustausch zuerst anfällt und in nur luftgetrockneten Präparaten einige Zeit an der

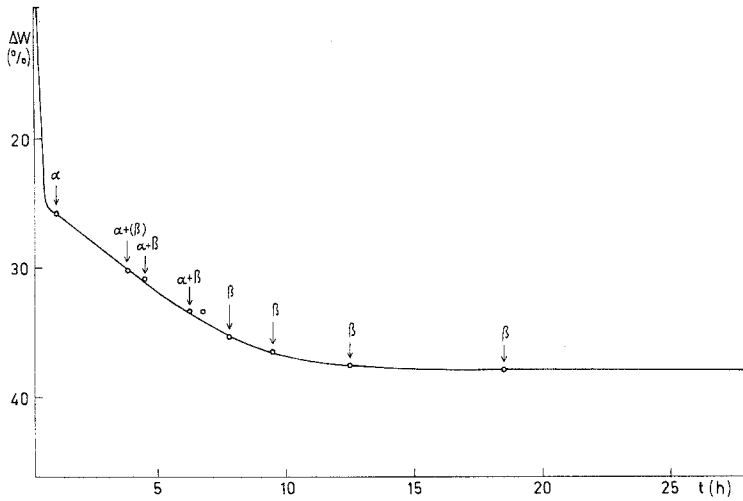


Abb. 2. Isotherme TG-Kurve von  $\text{Sr}(\text{FeS}_2)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$

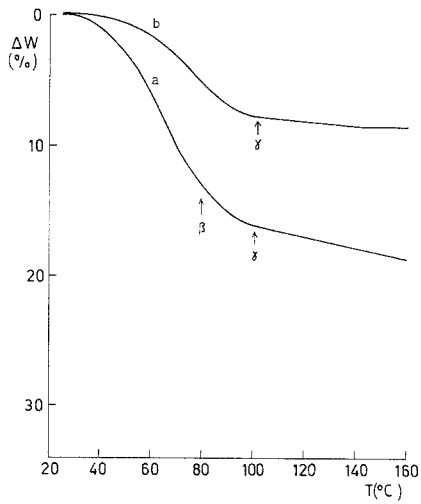


Abb. 3. TG-Kurve bei steigender Temperatur von  $\alpha\text{-Sr}(\text{FeS}_2)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  (a) und  $\beta\text{-Sr}(\text{FeS}_2)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  (b)

Atmosphäre stabil ist. Im Exsikkator wandelt es sich allerdings schnell in wasserfreies  $\alpha$ -Ba(FeS<sub>2</sub>)<sub>2</sub> um. Das Faserdiagramm dieser wasserhaltigen Kristallart ergibt einen Identitätsabstand von 5,55 Å. Auch hier war eine Indizierung bisher nicht möglich, obwohl das Beugungsdiagramm recht gut ausgebildet ist. Das Wasser ist in dieser Modifikation extrem schwach gebunden, so daß eine Trennung zwischen adsorptiv gebundenem und zeolithischem Wasser nicht möglich erscheint.

### Zusammenfassung und Diskussion

Die thermogravimetrischen Daten beweisen den vermuteten zeolithischen Charakter der untersuchten Erdalkalithioferrate. Die Wasserabgabe erfolgt in allen Fällen reversibel, solange keine strukturellen Umwandlungen eingetreten sind. Die Phasenumwandlungen hingegen erfolgen unter den gewählten Bedingungen irreversibel in Richtung auf die wasserärmere Modifikation hin und sind eine Funktion des Wassergehaltes. Die Stabilität der Hydrate nimmt vom Calcium zum Barium hin ab, doch ist das Wasser insgesamt äußerst lose gebunden. Eine saubere Trennung von adsorptiv gebundenem und chemisch gebundenem Wasser ist somit nicht möglich. Diese Verhältnisse sind qualitativ verständlich, wenn man annimmt, daß die Bindung des Wassers fast ausschließlich durch die Hydratation des Erdalkalions bestimmt wird, da der Beitrag von Wasserstoffbrücken zum Schwefel sicher gering ist<sup>2</sup>. So ist der Verlauf der TG-Kurven synthetischer Zeolithe der Serie A qualitativ durchaus ähnlich<sup>3</sup>. Die Wasserabgabe ist jedoch wegen der stärkeren H...O-Wasserstoffbrücken zu höheren Temperaturen verschoben. Es ist bemerkenswert, daß derart lose gebundenes Wasser — im Falle von Ba(FeS<sub>2</sub>)<sub>2</sub> · xH<sub>2</sub>O ist es von adsorptiv gebundenem Wasser überhaupt nicht zu unterscheiden — einzelne Modifikationen zu stabilisieren vermag.

Obwohl die Kristallstrukturen dieser Phasen im einzelnen nicht bekannt sind, ist anzunehmen, daß die entlang der Faserachse ausgerichteten FeS<sub>2</sub>-Ketten ähnlich wie in den wasserfreien Modifikationen Kanäle bilden, in denen sich die Kationen und das Wasser befinden.

Hydrate von ternären Übergangsmetallsulfiden mit Alkali- und Erdalkalimetallen wurden bereits bei den schichtförmigen Verbindungen  $A_x(\text{H}_2\text{O})_y\text{TS}_2$  ( $A$ ... Alkali- oder Erdalkalimetall,  $T$ ... Ti, Nb, Ta) beobachtet<sup>4</sup>. Bei diesen sich von den Übergangsmetalldisulfiden herleitenden Verbindungen sind die Alkali- oder Erdalkalitionen und das zeolithische Wasser zwischen die  $\text{TS}_2$ -Schichten eingelagert.

Herrn Prof. Dr. K. Komarek, Vorstand des Instituts für Anorganische Chemie, sei für die Ermöglichung der Arbeit herzlichst gedankt.

**Literatur**

- <sup>1</sup> *H. Boller*, Mh. Chem. **109**, 975 (1978).
- <sup>2</sup> *W. C. Hamilton* und *J. A. Ibers*, Hydrogen Bonding in Solids. New York: W. A. Benjamin. 1968.
- <sup>3</sup> *A. Dyer* und *M. Judanne Wilson*, Thermochemica Acta **10**, 299 (1974).
- <sup>4</sup> *A. Lerf* und *R. Schöllhorn*, Inorg. Chem. **16**, 2950 (1977).