

Dieisen(III)-hexacyanoferrat(II)-oxid**

Fritz Seel*, Franz-Josef Dawen und Karl-Peter Klos

Fachrichtung Anorganische Chemie, Universität des Saarlandes,
D-6600 Saarbrücken, Bundesrepublik Deutschland

(Eingegangen 7. April 1986. Angenommen 27. Mai 1986)

Di-iron(III)-hexacyanoferrat(II)-oxide

The title compound **3** has been obtained through the action of molecular oxygen upon di-iron(II)-hexacyanoferrate(II) **1** which has been prepared by thermal decomposition of ammonium hexacyanoferrate(II) **2** in vacuum. **2** and **3** have been characterized by analytical methods and *Mössbauer*-spectroscopy. **3** and the analogous halogen compounds are semiconductors with a conductivity of 2 to $5 \cdot 10^{-5}$ S/cm. **2** is ideally suited for the quantitative absorption of oxygen from water and organic solvents.

(*Keywords: Di-iron(III)-hexacyanoferrate(II)-oxide; Oxygen absorption; Semiconductors, Mössbauer-spectroscopy*)

Einleitung

Bereits von *Proust* [1] wurde 1797 durch Fällung von Hexacyanoferraten(II) mit Eisen(II)-Salzen in wäßriger Lösung ein Niederschlag mit der stöchiometrischen Zusammensetzung eines Eisen(II)cyanids $\text{Fe}(\text{CN})_2$ erhalten, der als „Berlinerweiß“ bezeichnet worden ist. Von *Berzelius* [2] wurde das Produkt (**1**) erstmalig durch thermische Zersetzung von Ammoniumhexacyanoferrat(II) (**2**) hergestellt und als graugelbe Substanz beschrieben. Andere Autoren [3] gaben als Farbe des Eisen(II)-cyanids gelbgrün, gelb oder braungelb an. *Mittasch*, *Kuss* und *Emert* [4] befaßten sich mit **1** bei der Suche nach Katalysatoren für die Ammoniak-Synthese. Sie stellten fest, daß **2** unter vermindertem Druck zwischen 50 und 80 °C nur eine variierende Menge Wassers abgibt und daß erst bei 110 °C der eigentliche Abbau einsetzt, der bei 320 °C abgeschlossen ist. Oberhalb von 430 °C wurde eine weitere Zersetzung von **1** unter Entwicklung von Stickstoff beobachtet, und die Analyse des Rückstandes bei 700 °C ergab neben überwiegendem α -Eisen Eisencarbide und -nitride. Von *Brill* und *Mark* [5] wurde **1** durch

** Herrn Prof. Dres. mult. *Viktor Gutmann*, Institut für Anorganische Chemie der Technischen Universität Wien, mit besten Wünschen zur Vollendung des 65. Lebensjahres gewidmet.

Pulverdiagramme als kubisch kristallisierend charakterisiert. Die chemischen Eigenschaften der Verbindung wurden bisher nicht eingehender untersucht. Alle, die sich mit ihr beschäftigt haben, stellten lediglich fest, daß sie durch Spuren von Sauerstoff sofort blau wird, und es wurde angenommen, daß das Oxidationsprodukt **3** Berlinerblau sei.

Das Ziel unserer Versuche war, in Erfahrung zu bringen, wie die Zersetzung von **2** durchgeführt werden muß, damit das Produkt **1** die maximale Sauerstoffmenge aufnimmt. **3** interessierte auch als Halbleiter. (Das als Nebenprodukt bei der Herstellung von **1** entstehende Ammoniumcyanid wurde für die Untersuchung seiner thermischen Umwandlung zu Adenin in Zeolithen eingesetzt [6].)

Ergebnisse

Das Produkt **1** wurde stets durch thermischen Abbau von **2** in einer allseitig geschlossenen Glasapparatur im Vakuum einer Quecksilber-Diffusionspumpe hergestellt, wobei das entstehende Ammoniak – Cyanwasserstoff-Gasgemisch ständig in kleinen Glasampullen mittels flüssigen Stickstoffs ausgefroren und nach deren Abschmelzen und Erwärmen ausgewogen wurde. (Durch Ammoniak- und Cyanid-Bestimmungen überzeugten wir uns davon, daß es sich tatsächlich um NH_4CN handelte.) Auf Grund der idealen Zersetzungsgleichung



berechneten wir den *Umsetzungsgrad* in mol/mol. Die Ergebnisse von 24 Versuchen sind in der Tab. 1 zusammengestellt. Innerhalb einiger Stunden entsteht bei $300 \pm 50^\circ\text{C}$ die maximale Menge (d. h. über 95 Mol%) an **3**. Eine eindrucksvolle Information über den Verlauf der Zersetzungsreaktion ergibt die TG-Kurve der Abb. 1.

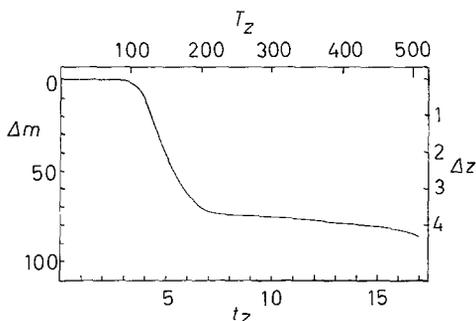


Abb. 1. Thermogramm der Zersetzung von 130 mg Ammoniumhexacyanoferrat(II) **2** bei 10^{-4} mbar und einer Aufheizgeschwindigkeit von 0.5 K/min. T_z Zersetzungstemperatur in $^\circ\text{C}$, t_z Zeit in h, nach der T_z erreicht wurde, Δm Gewichtsverlust in mg, Δz Abgabe von 1 bis 4 mol NH_4CN pro 1 mol $(\text{NH}_4)_4\text{Fe}(\text{CN})_6$

Die *Sauerstoffaufnahme* von **1** wurde unter Einsatz einer *Töpler-Pumpe* [7] ermittelt, aus deren Meßvolumen das Gas zunächst auf die Substanz strömen konnte und in das der Gasrest wieder zurückgepumpt wurde. Zunächst ließen wir die Umsetzung bei Raumtemperatur beginnen. Nach einiger Zeit wurde die Substanz unter Sauerstoff mehr oder minder lang auf 100 °C erhitzt. Die von 1 mol abgebautem **2** aufgenommenen Oxidationsäquivalente $4 \times n(\text{O}_2)$ sind für die entstandenen 24 Substanzen **3** ebenfalls in der Tabelle 1 angegeben. In der letzten Spalte sind entsprechende Angaben unter der Annahme gemacht, daß durch Abspaltung von 4 mol NH_4CN aus **2** 1 mol $\text{Fe}(\text{CN})_2$ entsteht.

Bei der Umsetzung von dem Meßvolumen der *Töpler-Pumpe* entnommenem reinen Sauerstoff mit einem Überschuß an **2** wurde gefunden, daß der Druck unter 0.1 mbar abfiel. Aus einem Gemisch von O_2 und N_2 konnte unter gleichen Umständen O_2 quantitativ abgetrennt werden. Dieses Versuchsergebnis ermutigte dazu, **2** zur Gewinnung völlig sauerstofffreier inerte Gase einzusetzen. Mit Hilfe einer Sauerstoff-Elektrode konnte nachgewiesen werden, daß sich im Falle O_2 -haltigen Stickstoffs ein Gehalt von ursprünglich 0.1% auf $10^{-14}\%$ O_2 senken läßt, wenn man das Gas durch eine Säule leitet, die mit einer Mischung aus Quarzsand und **1** beschickt ist. (Die Säule muß natürlich unter streng anaeroben Bedingungen gefüllt werden.) Wenn die Säule von außen auf 100 °C erwärmt wurde, zeigte das Sauerstoffmeßgerät einen Wert von $10^{-16}\%$ O_2 an. Etwas störend ist bei der Gasreinigung, daß **1** als sehr feines, leicht zerstäubendes Pulver anfällt. **1** eignet sich jedoch hervorragend für die Herstellung absolut O_2 -freier Lösungsmittel, indem man diese auf im Vakuum zersetztes **2** kondensiert.

Erwähnt sei, daß **2** auch mit Halogenen unter Bildung tiefblauer Produkte reagiert, wobei die Iodverbindung einen deutlichen Iod-Dampfdruck aufweist. (Die Verwendung von **2** als allgemeines inertes Reduktionsmittel sollte Gegenstand besonderer Untersuchungen sein.)

Mössbauer-Spektren

Diese charakterisieren **2** eindeutig als Dieisen(II)-hexacyanoferrat(II) und **3** als Dieisen(III)-hexacyanoferrat(II), wenn die Zersetzung von **2** so durchgeführt worden ist, daß die maximale Menge von NH_4CN entsteht, und die Oxidation derart, daß die größte O_2 -Menge absorbiert wird. (Vgl. hierzu Abb. 2.) Das Spektrum von **2** und die Subspektren von **1** und **3**, I ($\delta = -0.10$ mm/s bez. auf $\alpha\text{-Fe}$), II ($\delta = 0.92$ mm/s, $E_Q = 1.57$ mm/s), III ($\delta = 0.42$ mm/s, $E_Q = 0.71$ mm/s) sind die von Low-spin-Eisen(II), High-spin-Eisen(II) und High-spin-Eisen(III) [8]. Die Verhältnisse der „Peak“-flächen entsprechen der Stöchiometrie der Verbindungen. Bei

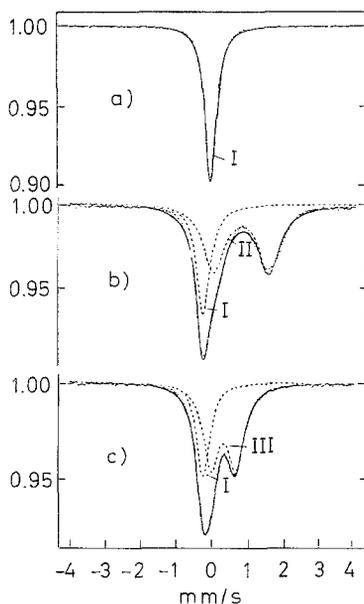


Abb. 2. RT-Mössbauer-Spektren von a) $(\text{NH}_4)_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ **2**, b) $\text{Fe}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ **1** und c) $\text{Fe}_2\text{O}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ **3**

unvollständigem Abbau von **2** ergibt das Oxidationsprodukt Spektren, die Überlagerungen der Spektren von **1** und **3** sind.

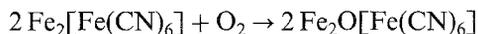
Auf neuere Arbeiten über Mössbauer-spektrometrische Untersuchungen an Berlinerblau-Analoga sei durch Literaturangaben [9, 10] hingewiesen.

Leitfähigkeitsmessungen

3 (und die analogen tief blauen Produkte, die beim Dotieren von **2** mit Halogenen entstehen) wurden als Pulver in einer Preßform, deren Geometrie der eines KBr-Preßwerkzeuges für die IR-Spektroskopie entsprach, zwischen zwei Edelstahlstempeln mit polierten Oberflächen in einer handhydraulischen Presse unter einem Druck von 1 kbar zu 0.7 bis 1.5 mm dicken Tabletten von 13 mm Durchmesser gepreßt. Unter demselben Druck erfolgte die Messung der spezifischen Gleichstromdunkelleitfähigkeit bei Raumtemperatur. Es ergaben sich Werte von 2 bis $5 \cdot 10^{-5}$ S/cm, wie sie für Halbleiter charakteristisch sind.

Diskussion

Durch die beschriebenen Versuche ist bewiesen, daß die Zersetzung von **2** unter optimalen Bedingungen nach der Gleichung (1) und die Oxidation von **2** nach



verläuft. (Geringe Abweichungen unserer Befunde von den älteren hinsichtlich des Reaktionsbeginns und -endes erklären sich durch den Einfluß der Erwärmungsgeschwindigkeit auf den Reaktionsablauf.) Die von *Mittasch* und Mitarbeitern beobachtete thermische Zersetzung von **3** äußert sich in dem drastischen Rückgang der Oxidierbarkeit des Zersetzungsproduktes von **1** (vgl. Vers.-Nr. 23 und 24). Auch die Farbvertiefung des Rückstandes der Zersetzung von **2** von hellem gelbraun bei 300 °C nach schwarz bei 450 °C deuten auf Veränderungen hin. (*Mössbauer*-Spektren weisen auf die Entstehung von ferromagnetischen Stoffen.) Auffallend ist, daß die Abgabe von NH_4CN und der Beginn der weiteren Zersetzung von **1** nicht durch eine deutliche Abstufung der TG-Kurve gekennzeichnet sind. Offensichtlich beginnt der Abbau von **1** bevor NH_4CN vollständig abgegeben ist.

Bemerkenswert ist, daß **1** bei ideal kubischer Verteilung innerhalb des Gitters des koordinationspolymeren Ions $[\text{Fe}(\text{CN})_6\text{Fe}]^-$ nicht mit Disauerstoff reagieren dürfte, weil unter diesen Umständen die nicht komplex gebundenen Fe(II)-Ionen den Zugang zur anderen Hälfte der leeren kubischen Lücken versperren würden. Es muß angenommen werden, daß die Fe(II)-Gegenionen des $[\text{Fe}(\text{CN})_6\text{Fe}]^-$ -Gitters statistisch verteilt sind, so daß Kanäle entstehen. Die Übereinstimmung der analytischen Daten mit den *Mössbauer*-spektrometrischen Befunden schließt die Möglichkeit aus, daß O_2^- - oder O_2^{2-} -Ionen bleibend in das Kristall-Gitter eingebaut werden. Daß die Oxidation von **1** — die momentan zu verlaufen scheint — erst bei höheren Temperaturen und nach einer gewissen Zeit abgeschlossen ist, erklärt sich daraus, daß die Diffusion der Teilchen $\text{O}_2 - \text{O}_2^- - \text{O}_2^{2-} - \text{O}^- - \text{O}^{2-}$ mit zunehmender Füllung der Gitterhohlräume mehr und mehr behindert wird.

Experimenteller Teil

Ausgangssubstanzen: Ammoniumhexacyanoferrat(II), purum p. a. (Lieferfirma Fluka A. G. Buchs SG, Schweiz), wurde durch Erhitzen im Vakuum auf 50 °C entwässert. Sauerstoff, Stickstoff und Argon standen in Stahlflaschen der Fa. Messer Griesheim zur Verfügung. Zur Gewinnung kleiner Mengen reinsten Sauerstoffs wurde Bleidioxid (E. Merck, Darmstadt) thermisch zersetzt.

Geräte: Tiegelofen Ti K 5/7.5, Heraeus, Hanau. — Magnetische Schwebewaaage 4201, Sartorius. — Sauerstoffmeßgerät *endOmess*, Friedrichsfeld GmbH, Mannheim, Bundesrepublik Deutschland. — *Töpler*-Pumpe nach *F. Seel* [7]. — *Mössbauer*-Spektren: Vielkanalgerät der Fa. Northern Tracer der Serie Ecow II mit Vorverstärker ORTEC. Zählrohr Harwell Proportional MPC 200. Strahlenquelle ^{57}Co in Rh, 25 μCi .

Die *Versuchstechniken* sind in früheren Arbeiten [7, 10] beschrieben.

Dank

Für die Förderung dieser Untersuchung sind wir dem Verband der Chemischen Industrie (Fonds der Chemie) zu Dank verpflichtet. Herrn Dr. *E. Bill*,

Institut für Physik der Medizinischen Universität Lübeck, danken wir für die Aufnahme der *Mössbauer*-Spektren, den Herrn Dipl.-Chem. *W. Kobel* und Dipl.-Phys. *W. Stöffler*, Lehrstuhl für Organische Chemie II der Universität Tübingen, für die Durchführung der Leitfähigkeitsmessungen.

Literatur

- [1] *Proust JL* (1797) *Ann Chim* 23: 88
- [2] *Berzelius JJ* (1826) *Lehrbuch der Chemie*, Bd 2, Abt 2, Dresden, S 748
- [3] *Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie* (1932) 8 Aufl, System-Nr 59, Teil B, Verlag Chemie, Berlin S 657
- [4] *Mittasch A, Kuss E, Emert O* (1928) *Z Anorg Chem* 170: 193
- [5] *Brill R, Mark H* (1928) *Z Phys Chem* 133: 443
- [6] *Seel F, von Blon M, Dessauer A* (1982) *Z Naturforsch* 37 b: 820
- [7] *Seel F* (1955) *Chem Ing Tech* 27: 542
- [8] *Gütlich Ph, Link R, Trautwein A* (1978) *Mössbauer spectroscopy and transition metal chemistry*, Springer, Berlin Heidelberg New York, S 56–57
- [9] *Inoue H, Fluck E* (1983) *Z Naturforsch* 38 b: 687
- [10] *Rasmussen PG, Meyers EA* (1984) *Polyhedron* 3: 183
- [11] *Seel F* (1943) *Z Anorg Chem* 252: 24