

Zur Kenntnis des Natriumthioferrates(III)

Herbert Boller* und Herbert Blaha

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

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

(Eingegangen 26. August 1982. Angenommen 7. September 1982)

Sodium Thioferrate(III)

The mixed valency compound $\text{Na}_3\text{Fe}_2\text{S}_4$, which is also formed in iron-sodium polysulfide melts, is oxidized and hydrated to $\text{NaFeS}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($x \approx 2$) on air. It is shown by TGA that this hydrate loses the water reversibly between 80–140 °C. A crystal structure model for the water free phase NaFeS_2 is proposed (space group I 222, $a = 6.25 \text{ \AA}$, $b = 10.83 \text{ \AA}$, $c = 5.40 \text{ \AA}$). The formation of $\text{NaFeS}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ from $\text{Na}_3\text{Fe}_2\text{S}_4$ and the reversible phase transformation between $\text{NaFeS}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ and NaFeS_2 are topotactic. Na^+ ions in $\text{NaFeS}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ are easily exchanged against K^+ , Rb^+ , Cs^+ , Tl^+ , Ca^{2+} , Sr^{2+} , and Ba^{2+} . The high chemical reactivity of the sodium thioferrates is discussed and their crystal structures are compared with the other alkali metal thioferrate structures.

(Keywords: Thioferrates; Topotactic solid state reactions; Erdit)

Einleitung

Während die Thioferrate der Formel $M\text{FeS}_2$ mit $M = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ stabile Verbindungen darstellen, deren Kristallstrukturen seit längerem bekannt sind^{1,2}, konnte ein entsprechendes NaFeS_2 bisher nicht gut charakterisiert werden. Dagegen wird in der älteren Literatur ein wasserhaltiges Natriumthioferrat mehrfach ausführlich beschrieben. So erhielt bereits *Schneider* durch Alkalicarbonatschmelze ein filzartiges Produkt, dem er die Zusammensetzung $\text{NaFeS}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ zuschrieb³. Nach *Thugutt*⁴ bilden sich durch Erhitzen (200 °C) von Eisenhydroxid in mit Schwefelwasserstoff gesättigter Natronlauge feine Nadeln derselben Zusammensetzung. In einer neueren Arbeit⁵ untersuchten

Taylor und *Shoesmith* die grünen Lösungen, die sich aus Eisensalzen mit Alkalisulfiden bei $pH = 11-13$ bilden. Die Autoren kommen dabei zu dem Schluß, daß die daraus ausfallenden Niederschläge $KFeS_2$ bzw. $NaFeS_2 \cdot 2H_2O$ darstellten, wobei die Natur des bei $100^\circ C$ leicht zu entfernenden Wassers ungeklärt blieb.

Kürzlich wurde $NaFeS_2 \cdot 2H_2O$ als neues Mineral (Erdit) beschrieben⁶, obgleich schon viel früher ein natürliches Vorkommen als Begleiter von *Nosean* und *Hauyn* (Sodalithe) vermutet worden war⁴. Die Kristallstrukturanalyse von Erdit⁷ ergab dieselbe monokline Elementarzelle, mit der *Taylor* und *Shoesmith* ihre Pulverdiagramme von $NaFeS_2 \cdot xH_2O$ indizierten. Auch durch Alkalicarbonatschmelzen³ erhaltene Produkte sind röntgenographisch mit Erdit identisch. Andererseits gelingt es nicht, durch Zusammenschmelzen von Na_2S , Fe und S wasserfreies $NaFeS_2$ darzustellen. Man erhält vielmehr die gemischt valente Verbindung $Na_3Fe_2S_4$, über die wir vor kurzem berichteten⁸. Diese Substanz nimmt an Luft sehr schnell Wasser auf und bildet in einer topochemischen Reaktion (die $[FeS_2]$ -Ketten bleiben erhalten und entlang der Faserachse orientiert) ein Produkt, das röntgenographisch mit $NaFeS_2 \cdot xH_2O$ identisch ist. Es ist daher wahrscheinlich, daß es sich auch bei den anderen in der Literatur als $NaFeS_2$ beschriebenen Produkten⁹⁻¹¹ um $Na_3Fe_2S_4$ oder wasserhaltige Präparate gehandelt hat. In der vorliegenden Untersuchung sollte nun die topochemische Bildung des Hydrates, die Rolle des Hydratwassers und die mögliche Existenz der wasserfreien Phase $NaFeS_2$ studiert werden. Es schien auch von Interesse zu prüfen, inwieweit $NaFeS_2 \cdot xH_2O$ analog zu $KFeS_2$ ¹² die Fähigkeit zu topochemischem Ionenaustausch besitzt.

Experimenteller Teil

Probenherstellung

Zur Darstellung des Hydrats aus $Na_3Fe_2S_4$ wurde diese Verbindung der Atmosphäre ausgesetzt, bis nach mehreren Stunden annähernd Gewichtskonstanz erreicht war (Gewichtszunahme 30—40%). Nimmt man das Produkt mit Wasser auf, so reagiert dieses stark alkalisch, was Oxidation des Eisens anzeigt. Auch geringe Mengen von Eisen und Schwefel gehen in Lösung. Deshalb wurde durch mehrfaches Wiederaufnehmen und Dekantieren mit destilliertem Wasser bis zum Verschwinden der alkalischen Reaktion gewaschen und dann an Luft trocken gesaugt. Die Analysen (Na, spektralphotometrisch: 10,45—11,40%; Fe, spektralphotometrisch: 32,43—34,44%; S, nach *Zimmermann*: 33,2—34,6%; H_2O : 15,3—17,5%) zeigen, daß die oxidative Hydratisierungsreaktion von einer geringen chemischen Zersetzung des Produktes begleitet ist.

Die Darstellung des Hydrates aus Alkalicarbonatschmelzen erfolgte in

Anlehnung an *Schneider*³ durch Erhitzen von Gemischen aus 1 Gewichtsteil Eisen, 6 Teilen Schwefel und 6 Teilen Natriumcarbonat in zugedeckten Porzellantiegeln in einem elektrischen Tiegelofen. Die Temperatur wurde innerhalb von 3–4 h auf 800 °C erhöht. Der nach Abkühlen erhaltene Regulus zeigt in die Polysulfidschmelze eingesprengt kleine, grün schimmernde längliche Kriställchen, die an der Luft nach kurzer Zeit zu lockeren Fasern quellen, ähnlich wie die durch direkte Synthese erschmolzenen $\text{Na}_3\text{Fe}_2\text{S}_4$ -Proben. Nach Auslaugen des Schmelzkuchens, dessen leicht verzünderte Oberflächenschicht entfernt worden war, Waschen des unlöslichen Bodenkörpers mit destilliertem Wasser bis zum Verschwinden der alkalischen Reaktion und Trockensaugen erhält man das Hydrat in Form eines filzartigen Produktes, das aus sehr feinen, für Einkristalluntersuchungen nicht geeigneten Fasern besteht. Versuche, durch Änderung der Mischungsverhältnisse oder der Wärmebehandlung besser kristallisierte Präparate zu erhalten, führten nicht zum Erfolg.

Zur Durchführung des Ionenaustausches wurde — ähnlich wie bereits früher beschrieben¹² — das Hydrat mit neutralen bis schwach alkalischen 0,1–0,5 molaren wäßrigen Lösungen der Alkali (Tl⁺)-Carbonate bzw. Erdalkalichloride bei Raumtemperatur aufgeschlämmt. Nach mehrstündigem Stehenlassen und gelegentlichem Schütteln wurde die Flüssigkeit dekantiert und durch frische Lösung ersetzt. Nach etwa 20 h Stehen wurde der Bodenkörper mit destilliertem Wasser gewaschen und trocken gesaugt.

Röntgenographische Untersuchung

Die röntgenographische Untersuchung der Produkte erfolgte durch *Debye-Scherrer*- und Faserdiagramm-Aufnahmen (CrK α - und CoK α -Strahlung). Zur genauen Gitterparameterbestimmung diente ein Pulverdiffraktometer (CuK α -Strahlung). Die strukturellen Veränderungen als Folge der Entwässerung wurden im Tieftemperaturzusatz zum Pulverdiffraktometer TTK verfolgt*.

Thermogravimetrie

Die TGA-Messungen wurden in einem Mettler Thermoanalyzer TA 1 in Verbindung mit dem Niedertemperaturofen durchgeführt. Die Substanz — jeweilige Einwaage 50–75 mg — befand sich auf einem tellerförmigen Platintiegel von 13 mm Durchmesser. Die Messungen wurden unter langsam strömendem Argon (41/h) bei Atmosphärendruck durchgeführt. Die Aufheizgeschwindigkeit war 1 °C/min.

Ergebnisse

Die Pulverdiagramme des aus $\text{Na}_3\text{Fe}_2\text{S}_4$ entstehenden, hydratisierten Produktes sind mit dem von *Taylor* und *Shoesmith*⁵ publizierten Pulverdiagramm für $\text{NaFeS}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ weitgehend identisch. Faserdiagramme ergeben einen Identitätsabstand von 5,53 Å in der Faserichtung, entsprechend einer gestreckten $\frac{1}{\infty}[\text{FeS}_2]$ -Kette. Die Aus-

* Der Arbeitsbereich des evakuierbaren Tieftemperaturzusatzes TTK, Hersteller A. Paar, A-8054 Graz, liegt zwischen ca. 90–600 K.

wertung einer Pulverdiffraktometeraufnahme lieferte nach der Ausgleichsrechnung die Gitterparameter $a = 10,748$ (41) Å, $b = 9,161$ (24) Å, $c = 5,536$ (4) Å und $\beta = 92,38^\circ$. Eine Intensitätsberechnung auf der Basis des für Erdit ermittelten Strukturmodells ergab gute qualitative Übereinstimmung.

Drehkristalldiagramme von aus dem Schmelzkuchen der Alkali-carbonatschmelze unter Wasserausschluß isolierten Kriställchen be- weisen, daß auch hier als Primärprodukt $\text{Na}_3\text{Fe}_2\text{S}_4$ entsteht, aus dem

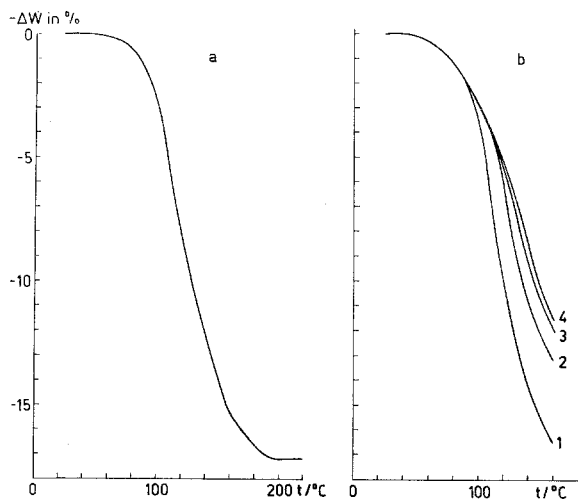


Abb. 1. TG-Kurven von $\text{NaFeS}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$; a vollständiges Thermogramm; b Thermogramme von 4 Dehydratisierungs-Hydratisierungszyklen

sich beim Auslaugen mit Wasser das bereits von *Schneider*³ beschriebene Hydrat bildet.

Die thermogravimetrische Analyse zeigt, daß das Hydrat die Hauptmenge des Wassers zwischen 80—140 $^\circ\text{C}$ verliert (Abb. 1 a). Das Wasser wird an der Atmosphäre äußerst schnell wieder aufgenommen. Aus dem Gewichtsverlust berechnet sich ein Wassergehalt von $\text{NaFeS}_2 \cdot 1,8\text{H}_2\text{O}$. Hydratation und Dehydratation sind zwar reversibel, doch werden sie von einer teilweisen Zersetzung begleitet, wie aus Abb. 1 b hervorgeht, in der 4 Zyklen dargestellt sind.

Die Kristallstruktur von wasserfreiem NaFeS_2

Proben, die in der Tieftemperaturkamera TTK bei 80 $^\circ\text{C}$ im Vakuum entwässert worden waren, zeigten ein neues Pulverdiagramm.

Nach Belüften trat wieder das ursprüngliche Pulverdiagramm des Hydrats in Erscheinung.

Eine Indizierung des neuen Pulverdiagramms, das offensichtlich der wasserfreien Phase NaFeS_2 zukommt, war wegen des diffusen Charakters unmöglich. Es wurde daher versucht, durch Entwässern von Fasern des Hydrats in Markröhrchen für eine röntgenographische Untersuchung geeigneter Proben zu erhalten. Die Faserdiagramme solcher Proben waren zwar auch nicht besonders gut ausgebildet, doch

Tabelle 1. *Kristallographische Daten von NaFeS_2 und interatomare Abstände*

$a = 6,25 \text{ \AA}$, $b = 10,83 \text{ \AA}$, $c = 5,40 \text{ \AA}$					Raumgruppe I 222, $Z = 4$
Punkt- lage	x	y	z		Interatomare Abstände (in $\text{\AA}$)
Na 4g)	0	0,28	0	Fe—S:	2,22 ($4 \times$)
Fe 2a)	0	0	0	Fe—Fe:	2,70 ($2 \times$)
Fe 2c)	0	0	1/2	S—S:	3,52 ($1 \times$), 3,67 ($2 \times$), 3,68 ($2 \times$)
S 8b)	0,200	0,115	0,750	Na—S:	2,56 ($2 \times$), 2,57 ($2 \times$)

auswertbar. Der Identitätsabstand von $5,4 \text{ \AA}$ zeigt den topochemischen Verlauf der Dehydratisierung an. Die Äquatorreflexe von NaFeS_2 entsprechen weitgehend denen von KFeS_2 . Bei den höheren Schichtlinien ist keine Analogie feststellbar. Diese Beobachtung ermöglichte die Ausarbeitung eines Strukturvorschlags, da ja die Projektionen beider Strukturen sehr ähnlich sein müssen. In beiden Fällen weist der Äquator eine perfekte pseudohexagonale Metrik auf. Es gelang nun, die höheren Schichtlinien zwanglos mit einer orthorhombischen Zelle ($a = 6,25 \text{ \AA}$, $b = 10,83 \text{ \AA}$, $c = 5,40 \text{ \AA}$) zu indizieren, die sich aus der Annahme ergab, daß benachbarte $[\text{FeS}_2]$ -Ketten nicht um $c/4$ wie in KFeS_2 , sondern um $c/2$ gegeneinander verschoben sind (Abb. 2 und 3). Diese Anordnung bietet zwischen den Ketten tetraedrische Lücken, die die Natriumionen beherbergen können. Tabelle 1 gibt die kristallographischen Daten des in Raumgruppe I 222 aufgestellten Modells. Tabelle 2 vergleicht die berechneten und geschätzten Intensitäten des Faserdiagramms. Die Übereinstimmung ist bei der ersten Schichtlinie schlechter als bei Äquator und zweiter Schichtlinie. Dies dürfte auf eine Fehlordnung der Schwefelatome zurückzuführen sein.

Da es doppelt so viele Tetraederlücken als Natriumionen gibt, sind auch andere Kationenverteilungen möglich, die zu anderen Raumgruppen führen (Ibam bei statistischer Verteilung, P 2/c, I 2/c). Die

Tabelle 2. *Beobachtete und berechnete Intensitäten eines Faserdiagramms von NaFeS₂ (R.G.: I 222, CoK α -Strahlung)*

(hkl)	I_0	I_c	(hkl)	I_0	I_c
(110) }	sst	120	(011)	—	0
(020) }			(101)	—	6
(200) }	mst	29	(121)	st	48
(130) }			(031)	—	1
(220) }	ms	5	(211)	m	4
(040) }			(141)	ss	2
(310) }	mst	36	(231)	—	3
(240) }			(051)	—	0,4
(150) }			(301)	—	0,6
(330) }	m	14	(321)	—	3
(060) }			(251)	s	1
(400) }	ms	7	(161)	s	3
(260) }			(341)	sss	0,3
(420) }	m	10			
(350) }					
(170) }					
(440) }	s	4	(112) }	m	26
(080) }			(022) }		
(510) }	ss	4	(202) }	mst	64
(370) }			(132) }		
(280) }					
(530) }	ss	1	(222) }	ms	32
(460) }			(042) }		
(190) }					
			(312) }	s	15
			(242) }		
			(132) }		
			(332) }	ss	4
			(062) }		
			(402) }	sss	1
			(262) }		

Intensitätsrechnung läßt keine eindeutige Entscheidung zu, da die Unterschiede in Anbetracht der experimentellen Daten zu gering sind.

Ionenaustausch

Das Na⁺-Ion in NaFeS₂ · xH₂O ist gegen andere ein- und zweiwertige Ionen leicht austauschbar. Mit K⁺ und Rb⁺ entstehen als Primärprodukte offensichtlich sehr wenig stabile Hydrate, die beim Trocknen

in KFeS_2 bzw. RbFeS_2 übergehen, wogegen mit Cs^+ und Tl^+ sofort CsFeS_2 und TlFeS_2 gebildet werden. Austausch des Natriums gegen Ca^{2+} , Sr^{2+} und Ba^{2+} führt zu den bereits früher beschriebenen Hydraten der Erdalkalithioferrate^{12,13}.

Magnetische Eigenschaften

Die magnetischen Suszeptibilitäten von NaFeS_2 und seinem Hydrat sind annähernd gleich und fast temperaturunabhängig ($2\text{--}4 \cdot 10^{-6} \text{ emu g}^{-1}$ bei 300 K). Dieses magnetische Verhalten ist ähnlich dem von KFeS_2 , das ein linearer Antiferromagnet ist¹⁴.

Diskussion

Das Na^+ -Ion ist offensichtlich zu klein, um von den Schwefelatomen der relativ starren $[\text{FeS}_2]$ -Ketten stabil oktaedrisch koordiniert zu werden. Das sieht man bereits deutlich bei $\text{Na}_3\text{Fe}_2\text{S}_4$, wo trotz Verzerrung der Ketten und zusätzlicher Auffüllung über die dem dreiwertigen Eisen entsprechende Stöchiometrie hinaus die Na—S-Abstände größer als die Summe der Ionenradien sind. Bei der normalen Stöchiometrie NaFeS_2 ist nur mehr eine tetraedrische Umgebung des Natriums mit extrem kurzen Na—S-Abständen (2,56 Å) möglich. Das erklärt die geringe thermische Stabilität der Phase, aber auch die Leichtigkeit der Hydratisierung, da dadurch die Koordination des Natriums vergrößert wird. Bei den Erdalkalithioferraten macht man eine analoge Beobachtung: Magnesium scheint kein Thioferrat zu bilden, Calciumthioferrat existiert nur in Form wasserhaltiger Phasen, wogegen von Strontium und Barium wasserfreie Thioferrate erhältlich sind^{12,13}. Der leichte Austausch von Natrium gegen größere Alkalimetallionen ist so gut verständlich.

Die Befunde zur Bildung und Stabilität von $\text{NaFeS}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ könnten auch zum besseren Verständnis der Paragenese des Erdsits beitragen. Ein in diesem Zusammenhang interessanter Aspekt ist, daß $\text{NaFeS}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ in Gegenwart freier K^+ und Erdalkalitionen nicht stabil zu sein scheint, so daß das natürliche Vorkommen von KFeS_2 bzw. entsprechenden Erdalkalithioferraten als Umwandlungsprodukte des Erdsits möglich erscheint.

Strukturvergleich der Alkalimetallthioferrate

Ein Vergleich der verschiedenen Strukturtypen von NaFeS_2 (Abb. 2), KFeS_2 (Abb. 3) und CsFeS_2 (Abb. 4) zeigt, daß die hexagonal dichte Packung der Mittellinien der $[\text{FeS}_2]$ -Ketten (Position der Eisenatome)

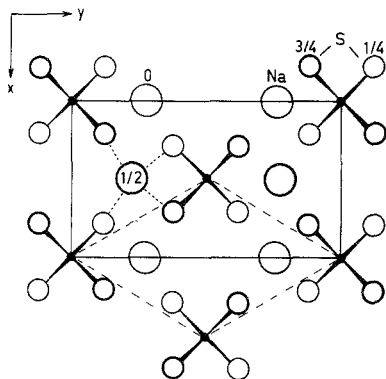


Abb. 2. Die Kristallstruktur von NaFeS_2 (Projektion entlang $\bar{c}$, pseudo-hexagonale Zelle gestrichelt eingezeichnet)

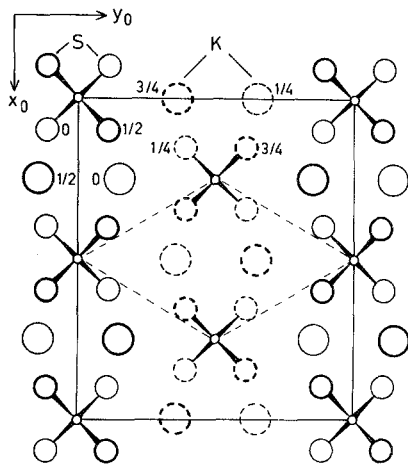


Abb. 3. Die monokline Kristallstruktur von KFeS_2 in orthogonaler Aufstellung (Projektion entlang $\bar{c}$, pseudo-hexagonale Zelle gestrichelt, Achsentransformation: $\bar{a}_0 = 2\bar{a}_m + \bar{c}_m$, $\bar{b}_0 = \bar{b}_m$, $\bar{c}_0 = \bar{c}_m$)

ein gemeinsames Strukturprinzip darstellt. Eine Folge davon ist die ausgeprägte pseudo-hexagonale Symmetrie der Projektionen dieser Strukturen. Die Orientierung und relative Verschiebung der Ketten in Längsrichtung wird offensichtlich durch die Größe des Kations bestimmt. Auch der TlFeS_2 -Typ^{15,16} paßt in dieses Schema, da er als monokline Verzerrung des CsFeS_2 -Typs aufgefaßt werden kann.

NaFeS_2 und $\text{Na}_3\text{Fe}_2\text{S}_4$ haben fast dieselbe Zellmetrik, wenn man

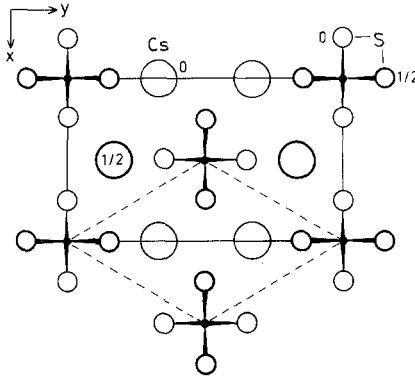


Abb. 4. Die Kristallstruktur von CsFeS_2 (Projektion entlang $\bar{c}$, pseudo-hexagonale Zelle gestrichelt)

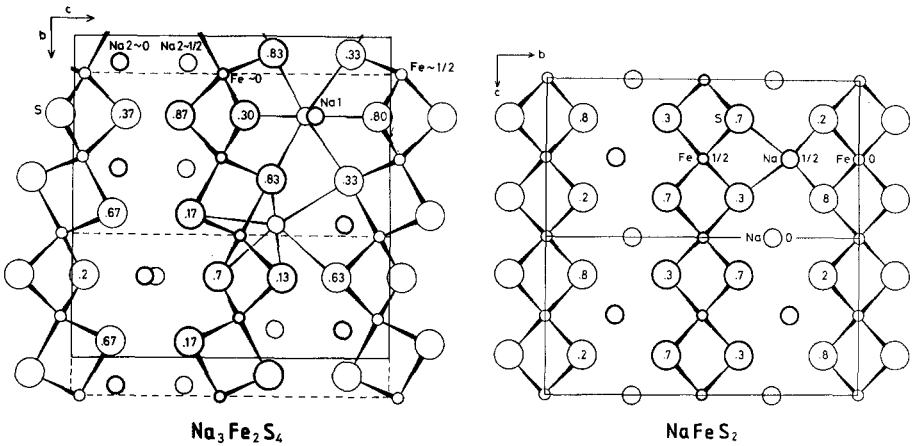


Abb. 5. Die Kristallstrukturen von $\text{Na}_3\text{Fe}_2\text{S}_4$ und NaFeS_2 (Projektionen entlang $\bar{a}$; zum besseren Vergleich sind die Elementarzellen von NaFeS_2 in die Darstellung der Kristallstruktur von $\text{Na}_3\text{Fe}_2\text{S}_4$ strichliert eingezeichnet)

folgende Beziehungen beachtet (Abb. 5):

$$a_{\text{NaFeS}_2} \cong a_{\text{Na}_3\text{Fe}_2\text{S}_4}$$

$$b_{\text{NaFeS}_2} \cong c_{\text{Na}_3\text{Fe}_2\text{S}_4}$$

$$c_{\text{NaFeS}_2} \cong b_{\text{Na}_3\text{Fe}_2\text{S}_4} \cdot 1/2.$$

Die Anordnung der $[\text{FeS}_2]$ -Ketten ist in beiden Strukturen gleich, abgesehen von der Verdrehung in $\text{Na}_3\text{Fe}_2\text{S}_4$.

Dank

Dem Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung sei für die Unterstützung dieser Arbeit (Projekt Nr. 3620) herzlichst gedankt.

Literatur

- ¹ *Boon J. W., MacGillivray C. H.*, Trav. Chim. Pays-Bas **61**, 910 (1942).
- ² *Bronger W.*, Z. anorg. allg. Chem. **359**, 225 (1968).
- ³ *Schneider R.*, J. Prakt. Chem. **108**, 16 (1869).
- ⁴ *Thugutt St. J.*, Z. anorg. Chem. **2**, 145 (1892).
- ⁵ *Taylor P., Shoesmith D. W.*, Canad. J. Chem. **56**, 2797 (1978).
- ⁶ *Czamanske G. K., Leonard B. F., Clark J. R.*, Amer. Miner. **65**, 509 (1980).
- ⁷ *Karnert J. A., Evans H. T., jr.*, Amer. Miner. **65**, 516 (1980).
- ⁸ *Klepp K., Boller H.*, Monatsh. Chem. **112**, 83 (1981).
- ⁹ *Bronger W.*, Naturwissenschaften **52**, 158 (1965).
- ¹⁰ *Raj Deo, Puri S. P.*, J. Chem. Phys. **50**, 3184 (1969).
- ¹¹ *Nissen H. P., Nagorny K.*, Z. Phys. Chem. Neue Folge **95**, 301 (1975).
- ¹² *Boller H.*, Monatsh. Chem. **109**, 975 (1978).
- ¹³ *Blaha H., Boller H.*, Monatsh. Chem. **111**, 475 (1980).
- ¹⁴ *Nishi M., Ito Y.*, Solid State Commun. **30**, 571 (1979).
- ¹⁵ *Klepp K., Boller H.*, Acta Cryst. **A 34**, 5160 (1978).
- ¹⁶ *Klepp K., Boller H.*, Monatsh. Chem. **110**, 1045 (1979).