

# 气相色谱法研究配位化合物的热稳定性

## XIII. 普鲁士蓝化合物的热分解及

### 其加氢反应研究

牛均宁 忻新泉 陈汉文 戴安邦

(南京大学配位化学研究所)

张 毓 昌

(南京大学物理系)

普鲁士蓝化合物的热分解过程,可分为三个阶段:(1)脱水;(2)  $\text{Fe}^{3+}$  还原至  $\text{Fe}^{2+}$ ; (3)  $\text{C}\equiv\text{N}^-$  键的断裂。 $\text{H}_2$  气中的热分解由于发生了一系列的加氢反应,分解产物及所对应的分解温度都不同于 He 气中的情况,其产物的种类增加,  $\text{C}\equiv\text{N}^-$  键的断裂温度降低。普鲁士蓝化合物中,  $\text{CN}^-$  呈典型的双端基配位,可看作是一种双金属配位的活化模型,与  $\text{CN}^-$  呈单端基配位的  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  相比,  $\text{C}\equiv\text{N}^-$  键的活化程度增加,不仅断裂温度降低,且能发生更深度的加氢反应。

关键词: 气相色谱 热分解 普鲁士蓝 加氢反应

许多加氢反应中,底物分子都含有多重键,例如  $\text{N}_2$ 、 $\text{CO}$ 、 $\text{CO}_2$ 、炔烃、烯烃、以及腈类化合物。关于多重键的活化问题,人们已根据分子轨道理论,从配位催化的角度,提出了不少活化模型,并致力于一些模型化合物的合成和研究。

Prussian blue (普鲁士蓝) 和 Turnbull's blue (滕氏蓝) 是经典的无机配合物。前者由  $\text{Fe}^{3+}$  和  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  制得,后者由  $\text{Fe}^{2+}$  和  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  得到,实际上二者具有相同的组成和结构,是同一种化合物。普鲁士蓝根据含钾量的不同,又分为“溶解的普鲁士蓝”和“不溶解的普鲁士蓝”两种,分别为  $\text{KFe}^{\text{III}}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]$  和  $\text{Fe}_4^{\text{III}}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]_3$  (1)。普鲁士蓝化合物在氩气中的热分解,曾有人作过研究(2),但只局限于以常规的 TGA 和 DTA 法为主要手段,缺乏气相分解产物及其反应方面的信息,因而未能给出较完整、较全面的热分解过程。氢气中的热分解研究,尚未见报道。本文以气相色谱检测气相分解产物,以 Mossbauer 谱和 X 射线衍射物相分析等手段分析固相分解产物,对  $\text{KFe}^{\text{III}}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6] \cdot 2.3\text{H}_2\text{O}$  在 He 气和  $\text{H}_2$  气中的热分解,进行了研究。本文以及一系列类普鲁士蓝结构双金属配合物的热分解的研究(3),不仅在于弄清此类化合物的热分解机理,更重要的是以此类结

构的化合物,作为一种理想的双金属配位活化模型,以 $C\equiv N^-$ 的加氢反应为探针,来探讨双金属双端基配位对多重键的活化作用。文中还与 $CN^-$ 呈单端基配位化合物的加氢反应<sup>[4]</sup>进行了比较,得到了很有意义的结果。

## 实 验 与 结 果

### 1. 样品的合成

所用药品均为A.R.级试剂。参照文献[5,6,1],分别将 $FeCl_3$ 和 $K_4[Fe(CN)_6]\cdot 3H_2O$ 溶于水中,浓度各约为0.5M,按 $Fe^{3+}$ 与 $[Fe(CN)_6]^{4-}$ 的摩尔比为1:1的量,在搅拌下将 $FeCl_3$ 溶液加到 $K_4[Fe(CN)_6]\cdot 3H_2O$ 溶液中去。生成的沉淀离心过滤,用蒸馏水洗涤数次,直到用 $AgNO_3$ 检验基本没有 $Cl^-$ 离子为止,最后用乙醇、乙醚各洗一次。在60~70°C烘干后,置于干燥器中备用。

### 2. 分析结果

将样品溶于EDTA溶液中,然后稀释至适当浓度,用JA1100型电感耦合等离子发射谱仪测定金属含量。C、H、N元素的含量由Perkin Elema 240C型元素分析仪测定。分析结果列于表1。

表 1 样品的分析数据

Table 1 Analytical Data of Sample

分子式 molecular formula	各元素的重量百分含量 $\left(\frac{\text{实测值}}{\text{理论值}}\right) \frac{\text{measured}}{\text{calculated}}$ (wt %)				
	Fe	K	C	H	N
$KFe[Fe(CN)_6]\cdot$	32.08	11.46	20.18	1.17	24.42
$2.3H_2O$	32.06	11.22	20.69	1.33	24.13

### 3. 气相色谱追踪检测气相分解产物

仪器及反应装置见本系列工作第一报<sup>[7]</sup>,柱填料为Porapak QS和Chromosorb 103的混合填料。

### 4. Mossbauer 谱的测定

根据热分解气相产物流出曲线(图2),按分解过程中的各阶段,分段选取各分解温度下的固相分解产物,在 $H_2$ 气或 $He$ 气的保护气氛中蜡封制样。测谱仪器为MS-79型等加速Mossbauer谱仪和D/H转换精密函数发生器。在小速度范围内,采用锯齿波作参考信号。放射源为 $^{57}Co$ (Rh),源强约40毫居里。利用FH-419G型多道分析器的256道记录数据。室温下测谱,测量结果均按洛仑兹曲线进行最小二乘法拟合,所得结果列于表2,速度零点为 $\alpha-Fe$ 的六线谱对称中心。

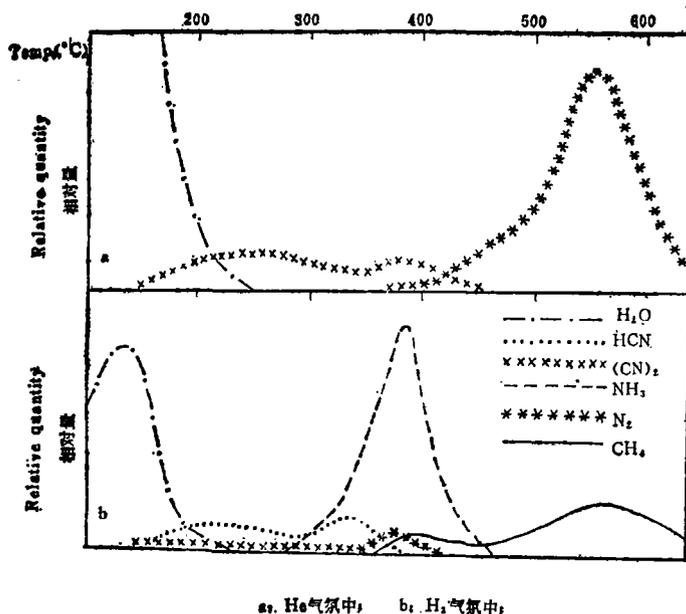


图1  $KFe^{III}[Fe^{II}(CN)_6] \cdot 2.3H_2O$  热分解的气相产物流出曲线  
(a) He气氛中 (b)  $H_2$ 气氛中

Fig.1 Gas products evolved during decomposition of  $KFe^{III}[Fe^{II}(CN)_6] \cdot 2.3H_2O$  (a) in helium; (b) in hydrogen

表 2  $KFe^{III}[Fe^{II}(CN)_6] \cdot 2.3H_2O$  在各分解温度下固相产物的室温

Mössbauer 谱参数

Table 2 Mössbauer Parameters at Room Temperature for Solid Decomposed Products of  $KFe^{III}[Fe^{II}(CN)_6] \cdot 2.3H_2O$  at Various Temperatures during Decomposition

气氛 atmosphere	T °C	I.S. mm/s	Q.S. mm/s	$W_{II}$ mm/s	$H_{int}$ Koe	Area %	标识 symbol
—	25 <sup>1)</sup>	-0.10	0.00	0.40	0.0	48	低 Fe II
		0.45	0.10	0.56	0.0	52	高 Fe III
$H_2$	300	-0.07	0.00	0.40	0.0	44	低 Fe II
		0.40	0.19	0.48	0.0	11	高 Fe III
		1.20	1.53	0.52	0.0	45	高 Fe II
	620	0.00	0.00	0.32	331	65	$\alpha$ -Fe
0.18		0.00	0.32	208	35	$Fe_3C$	
He	350	-0.09	0.00	0.38	0.0	43	低 Fe II
		1.13	1.58	0.50	0.0	57	高 Fe II
	650	0.18	0.00	0.34	209	100	$Fe_3C$

1) 未分解样品, undecomposed sample

## 5. 射线衍射分析测定固相产物

仪器为XD-3A型X射线衍射仪,Cu靶,检测狭缝为 $0.3\text{\AA}$ ,扫描速度为 $4^\circ/\text{min}$ 。

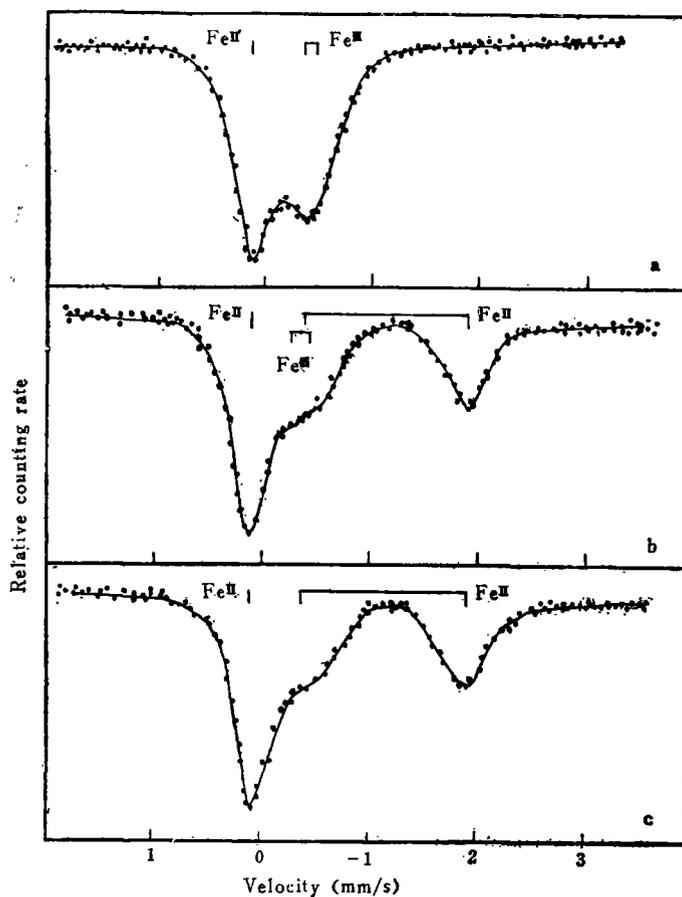


图2  $\text{KFe(III)}[\text{Fe(II)}(\text{CN})_6] \cdot 2.3\text{H}_2\text{O}$ 热分解过程中的室温 Mossbauer 谱 (a)未分解样品 (b) $\text{H}_2$ 气中分解至 $300^\circ\text{C}$ 的固相产物 (c) $\text{He}$ 气中分解至 $350^\circ\text{C}$ 的固相产物

Fig.2 Mossbauer spectra at room temperature of solid products of  $\text{KFeIII}(\text{FeII}(\text{CN})_6) \cdot 2.3\text{H}_2\text{O}$  During decomposition (a) undecomposed (b) heated to  $300^\circ\text{C}$  in hydrogen; (c) heated to  $350^\circ\text{C}$  in helium.

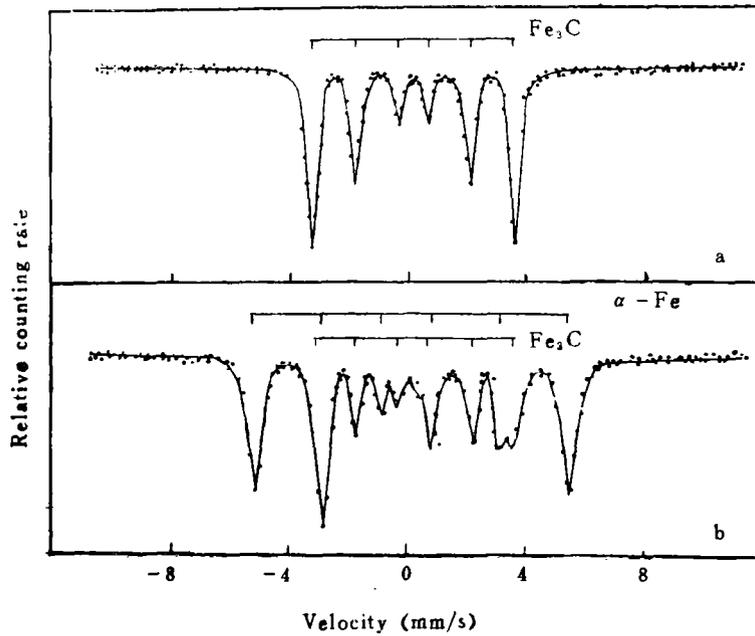


图3  $\text{KFe}^{\text{III}}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6] \cdot 2.3\text{H}_2\text{O}$  的固相分解产物的室温 Mossbauer 谱 (a) He 气中分解至  $650^\circ\text{C}$  的固相产物; (b)  $\text{H}_2$  气中分解至  $620^\circ\text{C}$  的相固产物。

Fig.3 Mossbauer Spectra at room temperature of solid products of  $\text{KFe}^{\text{II}}[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6] \cdot 2.3\text{H}_2\text{O}$  after decomposition (a) heated to  $650^\circ\text{C}$  in helium; (b) heated to  $620^\circ\text{C}$  in hydrogen.

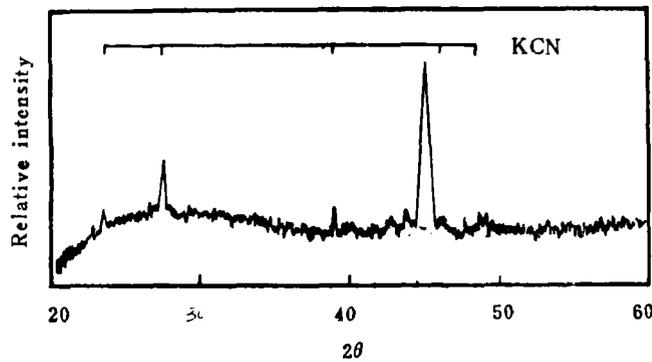


图4  $\text{KFe}^{\text{III}}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6] \cdot 2.3\text{H}_2\text{O}$  在  $\text{H}_2$  气中分解至  $620^\circ\text{C}$  时固相产物的 X 射线衍射图 (Cu 靶)

Fig.4 x-ray diffraction pattern of solid products of  $\text{KFe}^{\text{III}}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6] \cdot 2.3\text{H}_2\text{O}$  heated to  $620^\circ\text{C}$  in hydrogen

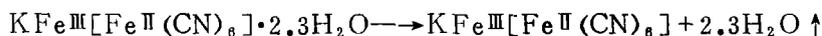
## 讨 论

自三十年代以来,有不少工作研究了普鲁士蓝的结构<sup>(8-12)</sup>,直到1977年, Buser 等才测得普鲁士蓝的单晶结构<sup>(1)</sup>。在  $\text{KFe}^{\text{III}}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]$  晶体中,  $\text{CN}^-$  配体呈典型的双端基配位。 $\text{Fe}(\text{II})$  和  $\text{Fe}(\text{III})$  分别与  $\text{CN}^-$  的碳端和氮端配位,处于碳原子和氮原子构成的八面体空穴中,形成了以  $\text{Fe}(\text{II})-\text{C}\equiv\text{N}-\text{Fe}(\text{III})$  为基元的聚合骨架结构,  $\text{K}^+$  和  $\text{H}_2\text{O}$  填充在骨架的空隙位置,如图 5 所示。

### 1. $\text{KFe}^{\text{III}}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6] \cdot 2.3\text{H}_2\text{O}$ 的热分解

图1为  $\text{KFe}^{\text{III}}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6] \cdot 2.3\text{H}_2\text{O}$  在两种不同气氛中热分解的气相产物流出曲线。显然,  $\text{H}_2$  气中热分解的气相产物较  $\text{He}$  气中要复杂得多, 这是由于在  $\text{H}_2$  气中发生了一系列的加氢反应而造成的。  $\text{He}$  气中热分解的气相产物只有三种:  $\text{H}_2\text{O}$ 、 $(\text{CN})_2$  和  $\text{N}_2$ , 而  $\text{H}_2$  气中则有  $\text{H}_2\text{O}$ 、 $(\text{CN})_2$ 、 $\text{HCN}$ 、 $\text{N}_2$ 、 $\text{NH}_3$  和  $\text{CH}_4$  六种。就整个分解过程来看,  $\text{He}$  气中的热分解, 根据气相产物流出曲线分成三个分解阶段,  $\text{H}_2$  气中也有三个分解阶段与之对应。

(1) 脱水阶段: 普鲁士蓝及其类似物都含有不定数目的结晶水和吸附水, 这些水分子一般都以填隙的方式, 处于  $-\text{Fe}^{\text{II}}-\text{C}\equiv\text{N}-\text{Fe}^{\text{III}}$  一骨架结构的空隙位置, 加热时首先脱出,



由于水分子的填隙位置是随机的, 且所处环境大致相同, 因此, 图1上的脱水峰为平滑单峰。在脱水阶段, 两种气氛中的情况大致相同, 脱水还未完全, 下一阶段的还原分解就已开始, 两个阶段部分交迭在一起。

(2)  $\text{Fe}^{3+}$  的还原分解阶段: 图2a是  $\text{KFe}^{\text{III}}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6] \cdot 2.3\text{H}_2\text{O}$  未分解前的 Mossbauer 谱, 结合表2可知, 有两种状态的铁存在, 一种为低自旋态的  $\text{Fe}(\text{II})$ , 一种为高自旋态的  $\text{Fe}(\text{III})$ , 二者分别与  $\text{CN}^-$  的碳端和氮端呈六配位状态。从 Mossbauer 谱的拟合峰面积看, 两种状态铁的比例大致相等。

对给定的 Mossbauer 元素来说, 在固定条件下观察到的四极分裂 ( $Q.S.$ ) 值变化, 只能来自不同化合物中总电场梯度 (在主轴系统中用  $V_{zz}$  表示) 的变化。通常,  $V_{zz}$  主要有两方面的来源<sup>(16)</sup>:

(a) 价电子贡献, 即 Mossbauer 原子的价电子轨道中, 非立方对称性的电子分布, 用  $(V_{zz})_{Val}$  表示;

(b) 配体和点阵的贡献, 即 Mossbauer 原子周围, 非立方对称性分布的原子或离子中的电荷分布, 用  $(V_{zz})_L$  表示。

在未分解的  $\text{KFe}^{\text{III}}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]$  中,  $\text{Fe}(\text{II})$  和  $\text{Fe}(\text{III})$  都是六配位, 处于八面体场中, 低自旋态  $\text{Fe}(\text{II})(t_2^6 e_g^0)$  和高自旋态  $\text{Fe}(\text{III})(t_2^3 e_g^3)$ , 分别具有全满或半满的  $t_2g$  和  $e_g$  亚壳层电子结构, 其  $(V_{zz})_{Val}$  都为零。从表2看, 低自旋  $\text{Fe}(\text{II})$  的  $Q.S.$  为零, 说明它有严格的正八面体  $Oh$  对称性,  $(V_{zz})_L$  也为零。而高自旋  $\text{Fe}(\text{III})$  则呈现出较小的  $Q.S.$  值, 说明它并不具备严格的  $Oh$  对称性, 而是发生了一定程度的畸变, 从而  $(V_{zz})_L$  不再为零。

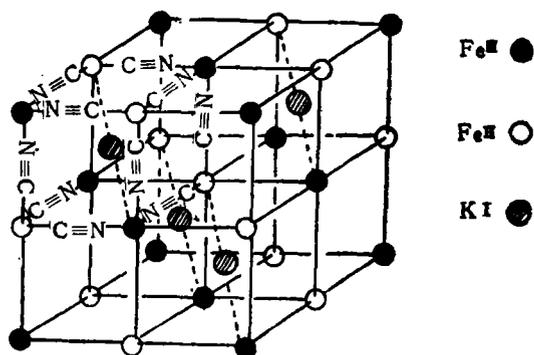
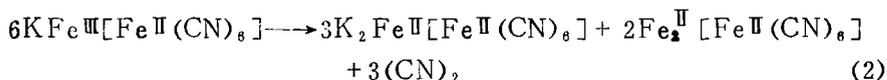


图5  $\text{KFe}^{\text{III}}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]$  的晶体结构示意图  
Fig.5 Diagram of crystal structure of  $\text{KFe}^{\text{III}}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]$

当  $\text{KFe}^{\text{III}}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]$  在 He 气中分解至  $350^\circ\text{C}$  时, 固相产物中出现了高自旋态的  $\text{Fe}(\text{II})$ , 而原来高自旋态的  $\text{Fe}(\text{II})$  则不复存在(见图2c), 同时从图1a上看, 有  $(\text{CN})_2$  放出。说明在这一阶段中, 与  $\text{CN}^-$  氮端配位的  $\text{Fe}(\text{III})$  被还原成  $\text{Fe}(\text{II})$ , 并放出  $(\text{CN})_2$  以保持电荷的平衡。同时, 由于  $(\text{CN})_2$  的放出,  $\text{CN}^-$  配体减少, 部分低自旋  $\text{Fe}(\text{II})$  失去了与  $\text{CN}^-$  碳端配位的机会, 而转入空穴位置或与氮端配位, 成为高自旋态的  $\text{Fe}(\text{II})$ 。这与 Mössbauer 谱的拟合结果即高自旋  $\text{Fe}(\text{II})$  组分多于低自旋  $\text{Fe}(\text{II})$  组分是一致的。从高自旋  $\text{Fe}(\text{II})$  具有较大的  $Q.S.$  值看来, 与  $\text{CN}^-$  氮端配位的  $\text{Fe}(\text{II})$  也偏离了严格的  $Oh$  对称性。另外, 高自旋态  $\text{Fe}(\text{II})$  吸收峰较宽, 说明他周围研究的畸变程度并不是单一的, 其中也包括有空隙位置的  $\text{Fe}(\text{II})$  存在。但是, 这些变化并未引起各种高自旋态  $\text{Fe}(\text{II})$  吸收峰的分离, 骨架空隙位置中的  $\text{Fe}(\text{II})$  和与  $\text{CN}^-$  氮端配位的  $\text{Fe}(\text{II})$ , 有大致相近的  $I.S.$  和  $Q.S.$  值<sup>(9,10)</sup>。所以, 无法作进一步解离谱的分析。根据以上分析, 可以认为这一阶段的分解反应为



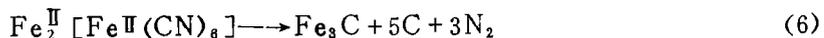
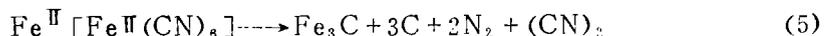
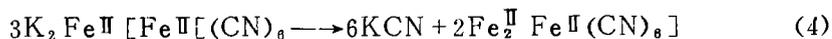
其中,  $\text{K}_2\text{Fe}^{\text{II}}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]$  和  $\text{Fe}_2^{\text{II}}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]$  并不表示有两种分离的物相存在, 实际上二者是混合的。

从图1b可以看到,  $\text{H}_2$  气中热分解时, 由于  $\text{H}_2$  的存在,  $(\text{CN})_2$  能与  $\text{H}_2$  发生反应, 生成相应的加氢产物  $\text{HCN}$ <sup>(14)</sup>。

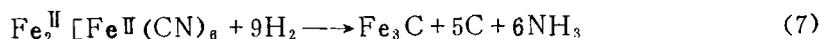


所以,  $\text{H}_2$  气中的这一分解阶段, 反应(2)、(3)是同时发生的。 $\text{H}_2$  气中热解至  $300^\circ\text{C}$  时的固相产物, 其 Mössbauer 谱仍显示出有少量的高自旋  $\text{Fe}(\text{III})$  存在(图2b), 是由于反应(2)还未进行完全, 就已开始了下一阶段的分解。

(3)  $\text{C}\equiv\text{N}^-$  键的断裂分解阶段: He 气中的这一分解阶段, 情况比较简单, 气相产物有  $(\text{CN})_2$  和  $\text{N}_2$ , 固产物为  $\text{Fe}_3\text{C}$ 、 $\text{C}$  和  $\text{KCN}$  (参见图1a、3a、4)。  $\text{N}_2$  的生成, 预示着  $\text{C}\equiv\text{N}^-$  键发生了断裂, 反应可表示如下:



对比图1的a和b, 可以看到在该阶段的分解反应中,  $\text{H}_2$  气氛与 He 气氛的情况差别很大, 不仅气相产物有所不同, 而且由于相应的加氢反应发生, 使得  $\text{H}_2$  求中  $\text{C}\equiv\text{N}^-$  键的断裂温度大大降低。 $\text{H}_2$  气中的这一阶段, 是整个分解过程中最复杂的阶段, 也是分解加氢反应的高潮。它由许多反应构成, 生成的分解产物也相当复杂。气相产物中有  $(\text{CN})_2$ 、 $\text{HCN}$ 、 $\text{N}_2$ 、 $\text{NH}_3$  和  $\text{CH}_4$  (见图1b), 固相产物为  $\alpha\text{-Fe}$ 、 $\text{Fe}_3\text{C}$ 、 $\text{C}$  和  $\text{KCN}$  (见图3b、4)。因此,  $\text{KFe}^{\text{III}}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]$  在  $\text{H}_2$  气中的这一分解阶段, 除了上述反应外, 还有下列反应同时发生。



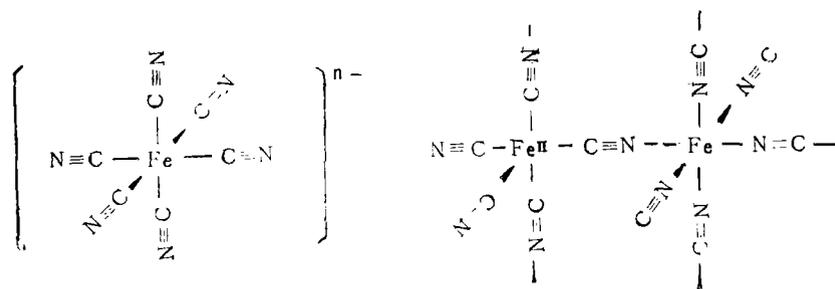


反应(7)、(8)的发生,使得 $\text{NH}_3$ 与 $\text{CH}_4$ 并不是以1:1摩尔同时放出,从图1b可见,放 $\text{NH}_3$ 峰比放 $\text{CH}_4$ 峰要高。此外,从图上可知,在出现放 $\text{NH}_3$ 峰的温度以后,仍不断有 $\text{CH}_4$ 放出,这应归于碳的加氢反应



## 2. $\text{C}\equiv\text{N}^-$ 键的活化

$\text{CN}^-$ 与 $\text{CO}$ 、 $\text{N}_2$ 等小分子是等电子体,具有相似的电子结构和轨道能级次序,因此,关于 $\text{C}\equiv\text{N}^-$ 键活化模型的研究,对 $\text{CO}$ 、 $\text{N}_2$ 等小分子的活化,也能提供有意义的信息。 $\text{CN}^-$ 作为配体,碳、氮两端都可参与配位。但在 $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 和 $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 晶体中,只有分立的八面体结构基元, $\text{CN}^-$ 呈单端基配位<sup>[15]</sup>,而在普鲁士蓝化合物中, $\text{CN}^-$ 的碳、氮两端则同时参加配位,铁离子之间通过呈双端基配位的桥式 $\text{CN}^-$ 聚合在一起<sup>[1]</sup>。



在分立的 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{n-}$ 配离子中,铁离子通过与 $\text{CN}^-$ 碳端形成的 $\sigma_{\text{L}\rightarrow\text{Fe}}$ 和 $\pi_{\text{Fe}\rightarrow\text{L}}$ 配键,对 $\text{C}\equiv\text{N}^-$ 的三键起削弱作用。而在普鲁士蓝化合物中, $\text{CN}^-$ 呈双端配位,氮端与铁离子的配位也近似呈八面体,轨道之间的相互作用,可近似认为与碳端配位的情况相似。 $\text{CN}^-$ 氮端与铁形成的 $\sigma-\pi$ 配键,也能削弱 $\text{C}\equiv\text{N}^-$ 三键。因此,在普鲁士蓝化合物中, $\text{C}\equiv\text{N}^-$ 三键较单端配位时更加削弱。对照 $\text{KFe}^{\text{III}}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]\cdot 2.3\text{H}_2\text{O}$ 的热分解与 $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 的热分解<sup>[4]</sup>(参见表3),能够完全证实这一推论。在 $\text{He}$ 气中热分解时, $\text{KFe}^{\text{III}}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]\cdot 2.3\text{H}_2\text{O}$ 的 $\text{C}\equiv\text{N}^-$ 键断裂放 $\text{N}_2$ 温度,较 $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 为低;在 $\text{H}_2$ 气中热分解时, $\text{KFe}^{\text{III}}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]\cdot 2.3\text{H}_2\text{O}$ 的 $\text{C}\equiv\text{N}^-$ 键不仅断裂温度降低,而且能够发生更深度的加氢反应, $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 的加氢产物为 $\text{CH}_3\text{NH}_2$ , $\text{C}\equiv\text{N}^-$ 键部分断裂,而 $\text{KFe}^{\text{III}}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]\cdot 2.3\text{H}_2\text{O}$ 的加氢产物为 $\text{NH}_3$ 和 $\text{CH}_4$ , $\text{C}\equiv\text{N}^-$ 键完全断裂,其 $\text{C}\equiv\text{N}^-$ 键的断裂加氢应以氮端加氢为主,加氢机理的讨论见文献[3]。

表 3  $KFe[Fe(CN)_6] \cdot 2.3H_2O$  与  $K_2[Fe(CN)_6]$  的热分解比较  
 Table 3 Thermal Decomposition of  $K[Fe(CN)_6] \cdot 2.3H_2O$  Compared with  $K_2[Fe(CN)_6]$

化合物 compound	分解气氛 decomp. atmosph.	
	He	H <sub>2</sub>
$K_2[Fe(CN)_6]$	放 N <sub>2</sub> 峰温 600°C	CN <sup>-</sup> 的加氢产物 CH <sub>3</sub> NH <sub>2</sub>
$KFe[Fe(CN)_6] \cdot 2.3H_2O$	放 N <sub>2</sub> 峰温 560°C	CN <sup>-</sup> 的加氢产物 NH <sub>3</sub> , CH <sub>4</sub>

## 参 考 文 献

- [1] Buser, H.J., Schwarzenbach, D., Petter, W. and Ludi, A., *Inorg Chem.*, **16**(11), 2704(1977).
- [2] Seifer, G.B., *Russ. J. Inorg. Chem.*, **5**, 33(1960).
- [3] 牛均宁, 研究生论文, 南京大学 (1984)。
- [4] 汪信, 忻新泉, 陈汉文, 戴安邦, 张毓昌, 科学通报, 印刷中。
- [5] Pekarek, V. and Vesely, V., *Analytist*, **19**, 1245(1972).
- [6] Ayers, J.B. and Waggoner, W.H., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **33**, 721(1971).
- [7] 忻新泉, 汪信, 张雪琴, 戴安邦, 化学学报, **12**, 1111(1982).
- [8] Keggin, J.F. and Miles, F.D., *Nature*, **137**, 577 (1936).
- [9] Duncan, J.F. and Wigly, P.W.R., *J. Chem. Soc.*, 1120 (1963).
- [10] Jr. Bonnette, A.K. and Allen, J.F., *Inorg.Chcm.*, **10**, 1613(1971).
- [11] Ludi, A. and Güdel, H.U., *Structure and Bonding*, **14**, 1(1973).
- [12] Ludi, A., Güdel, H.U. and Rüegg, M., *Inorg. Chem.*, **9**, 2224(197).
- [13] U. 贡泽尔编, 徐英庭译, 穆斯堡尔谱学, 科学出版社, 北京, 66 页, 69 页 (1979)。
- [14] Brotherton, T.K. and Lynn, J.W., *Chem. Rev.*, **69**, 341 (1959).
- [15] Tuliberg, A. and Vannerberg, N.-G., *Acta Chem. Scand.*, **A28**, 551 (1974).

# STUDIES ON THERMAL STABILITIES OF COORDINATION COMPOUNDS BY GAS CHROMATOGRAPHY

## X III. THERMAL DECOMPOSITION AND HYDROGENATION REACTIONS OF PRUSSIAN BLUE

Niu Junning    Xin Xinquan    Chen Hanwen    Dai Anbang

(*Coordination Chemistry Institute, Nanjing University*)

Zhang Yuchang

(*Physics Department, Nanjing University*)

Thermal decomposition process of Prussian blue may be divided into three steps: (1) dehydration, (2) reduction of  $\text{Fe}^{3+}$  to  $\text{Fe}^{2+}$ , and (3) rupture of the  $\text{C}\equiv\text{N}^-$  triple bond. The species of decomposition products and the temperature corresponding to forming these products in hydrogen are different from those in helium, since a series of hydrogenation reactions take place in the former case, the species of decomposition products being more and the temperature at which the  $\text{C}\equiv\text{N}^-$  triple bond breaks off being much lower. Prussian blue may be considered as a activation model of bimetal coordination since  $\text{CN}^-$  acts as a typical biterminal ligand in it. In Prussian blue, the degree of activation of  $\text{CN}^-$  is higher, the temperature at which the  $\text{C}\equiv\text{N}^-$  triple bond breaks off lower and the degree of hydrogenation of  $\text{CN}^-$  higher, in comparison with  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  in which the  $\text{CN}^-$  acts as a monoterminal ligand.

**Keywords** gas chromatography thermal decomposition prussian blue hydrogenation