

固相配位化学反应研究*

XX II. 草酸铁与金属氯化物的固相反应

袁进华 忻新泉 戴安邦

(南京大学配位化学研究所)

张毓昌

(南京大学物理系)

采用气相色谱法, 配合穆斯堡尔谱等其他手段研究了草酸铁与金属氯化物在氢气氛和氮气氛中的固相反应。实验结果表明, 草酸高铁与氯化铜在180℃时发生氧化还原反应, 与氯化亚锡在室温下发生固相还原反应, 与碱金属氯化物不反应, 但氯离子的存在明显提高了 α -草酸亚铁的热稳定性且与氯化物中金属阳离子的价态有关, 价态越高, 作用越明显。

关键词: 固相反应 配合物 草酸铁 穆斯堡尔谱

固相反应是研究物质在固态下反应特性的科学, 在精细陶瓷、冶金、硅酸盐及化工部门有着十分广泛的应用。由于实验技术上的困难, 固相反应的研究没有液相和气相反应那样成熟, 它是一个有待进一步开拓的学科。⁽¹⁾

前文采用气相色谱法, 配合其他分析手段研究了草酸铁与硝酸钠的固相反应^{**}。本文报道了草酸铁与金属氯化物之间的固相反应, 实验结果表明草酸铁与氯化亚锡在室温下即发生反应, 且反应进行完全。与氯化铜在180℃时反应。实验还发现氯离子能使草酸铁的热分解产物 α -FeC₂O₄的热稳定性提高, 分解温度推迟10—90℃, 金属离子的价态对 α -FeC₂O₄的热分解也有明显的影响。

实 验 部 分

一、试剂: 所用试剂均为A.R级, 草酸铁为C.P级。

二、仪器与装置: 气相色谱及固相反应装置同前。红外光谱由Nicolet-FT-IR-170-SX

本文于1987年3月20日收到。

* 声明: 自本报起原标题“气相色谱法研究配位化合物的热稳定性”改为“固相配位化学反应研究”, 并依原来序号继续, 研究内容将更为广泛。

** 将在“化学学报”上发表。

型红外仪测定,采用溴化钾压片法。固相产物的XRD谱在岛津XD-3A型衍射仪上测定,采用粉末法,样品取自不同温度下固相反应产物。穆斯堡尔谱测定条件同前⁽²⁾, α -Fe为标准品。

结果与讨论

一、氯离子对草酸铁热分解的影响

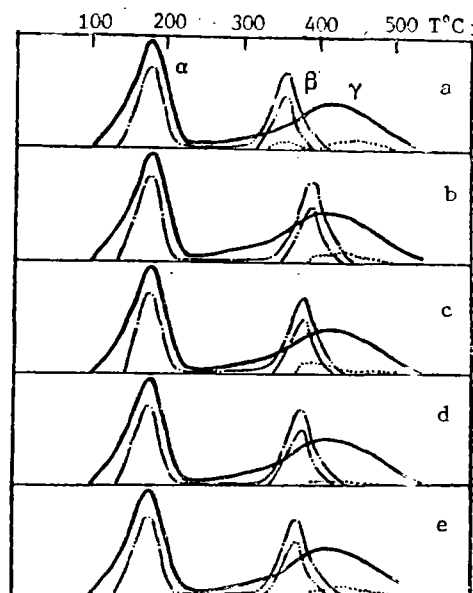


图1 $\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 与一价金属氯化物摩尔比 1:6 混合物的热分解色谱流出曲线

Fig. 1 Thermal decomposition of $\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ mixed with MCl ($\text{M} = \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+$) at 1:6 mole ratio

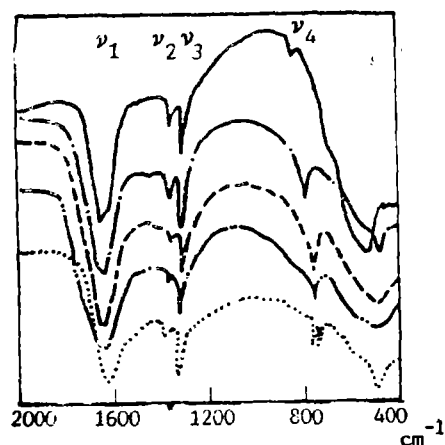
(a) $\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, (b) $\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O} + \text{NaCl}$, (c) $\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O} + \text{KCl}$, (d) $\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O} + \text{RbCl}$, (e) $\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O} + \text{CsCl}$.
 ——— H_2O , - - - CO_2 , - · - · - CO , ····· CH_4

图1是草酸铁与碱金属氯化物按1:6摩尔混匀后的GC图(气相产物随温度的分布图)⁽²⁾,图中也画出了草酸铁热分解GC图, α 峰对应于草酸铁自氧化还原反应,生成 α - FeC_2O_4 和 CO_2 ,同时释放出配位水, β 峰为 α - FeC_2O_4 分解峰,放出一氧化碳,二氧化碳气体,固相产物为 FeO 并有少量 Fe_3C 生成,后者与氢作用生成少量甲烷, γ 峰对应于氢气还原 FeO 生成还原水,比较图1各谱可以看到,氯化物的存在并没有改变草酸铁的分解峰形,但明显推迟了 β 峰的峰温,随着金属离子半径的增大,氯离子的影响渐渐减弱,但对 FeO 的还原峰无明显影响,见表1,表中也列出了氢气氛中260℃时固相产物的红外光谱实验结果,图2为其红外谱图。从红外实验的结果看,氯离子的存在明显降低了草酸根 ν_4 振动峰,对 ν_1 也有降低的趋势,但对 ν_2 , ν_3 影响不大。

表 1 草酸铁与碱金属氯化物在氢气氛中260℃分解后的固相产物红外谱数据

Table 1 IR Data of the Solid Products of $\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ with Alkali Chloride at 260 °C in Hydrogen Atmosphere

sample	T_β^* (°C)	ΔT_β^{**} (°C)	$\frac{\nu_1}{\nu_{\text{as}}(\text{C}=\text{O})}$	$\frac{\nu_2}{\nu_{\text{s}}(\text{C}-\text{O}) + \nu(\text{C}-\text{C})}$	$\frac{\nu_3}{\nu_{\text{s}}(\text{C}-\text{O}) + \sigma(\text{O}-\text{C}=\text{O})}$	$\frac{\nu_4}{\delta(\text{O}-\text{C}=\text{O}) + \nu(\text{M}-\text{O})}$
$\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	350	0	1659	1360	1316	817
$\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O} + \text{NaCl}$	390	40	1657	1360	1316	799
$\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O} + \text{KCl}$	380	30	1652	1357	1316	792
$\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O} + \text{RbCl}$	380	30	1637	1365	1320	779
$\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O} + \text{CsCl}$	360	10	1619	1363	1316	774

* T_β is the temperature of the β peak.** ΔT_β is the temperature difference of the T_β in the presence of alkali chloride and the T_β of pure $\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.图 2 $\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 与碱金属氯化物在氢气氛中260℃分解后固相产物的红外谱Fig. 2 IR spectra of the solid products of $\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ with alkali chloride at 260°C in hydrogen atmosphere

——— $\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, - - - $\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O} + \text{NaCl}$,
 - - - - $\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O} + \text{KCl}$ - · - · $\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O} + \text{RbCl}$,
 ······ $\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O} + \text{CsCl}$

二价金属氯化物同样有推迟 β 峰的功能, 并且作用更为强烈, 图 3 表示了这一实验结果。

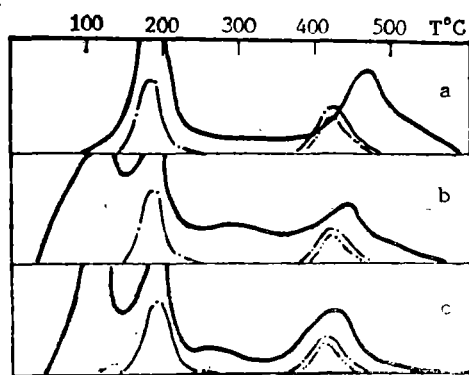


图3 $\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 与二价金属氯化物摩尔比 1:3 混合物的热分解色谱流出曲线

Fig. 3 GC curves of the solid mixture of $\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ with MCl at 1:3 mole ratio in hydrogen atmosphere
(a) PbCl_2 , (b) $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, (c) $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

二、草酸铁与氯化铜的固相反应

图 4 是草酸铁与氯化铜按 1:3 摩尔混匀后测得的 GC 图, 对比图 1a 可以知道两图

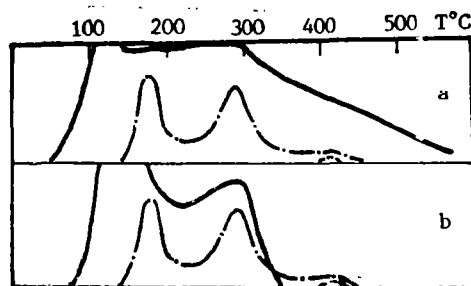


图4 $\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 与 $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 摩尔比 1:3 混合物的热分解色谱流出曲线 (a) H_2 气氛 (b) He 气氛

Fig. 4 GC curves of the solid mixture of $\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ with $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ at 1:3 mole ratio in (a) hydrogen atmosphere, (b) helium atmosphere

完全不同, 这是由于发生了固相反应所造成的, 可以将反应分为三个阶段, 第一阶段位于 160—220°C, 有水和二氧化碳放出, 二氧化碳的峰形及位置与图 1a 中草酸铁的 α 峰完全一样, 120°C 的水峰则来源于氯化铜的结晶水, 200—300°C 有淡绿色蒸汽出现, 经冷凝收集及化学分析后, 证明是含有盐酸的三氯化铁, 第二阶段为 230—340°C, 有二氧化碳及水出现, 说明体系中发生了脱水反应, 最后一个阶段位于 420°C, 有少量一氧化碳

及二氧化碳放出, 另外, 实验中还发现 300 °C 后有氯化氢气体出现, 由于它极性大, 保留时间长, 气相色谱未能及时给出色谱峰, 因此, 在 GC 图中没有标绘。

图 5 是草酸铁氯化铜氢气气氛中固相产物的红外光谱图, 从红外谱中可以看到 250—350 °C 间均有草酸根的特征吸收峰, 350 °C 时在 420 cm 处变成了二个吸收峰, 说明有新的无机物生成^[8]。

穆斯堡尔谱 (图 6 与表 2) 证明 220 °C 时铁以高自旋的 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 形式存在, 350 °C 时有 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 六线谱出现, 550 °C 时铁还原成 $\alpha\text{-Fe}$ 。

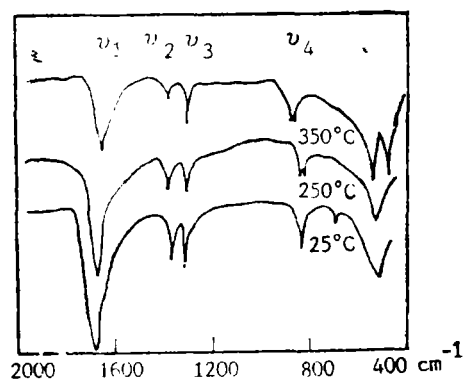


图 5 $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 与 $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 在 H_2 气氛中固相反应产物的红外谱
Fig. 5 IR spectra of the solid state reaction products of $\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ with $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in hydrogen atmosphere

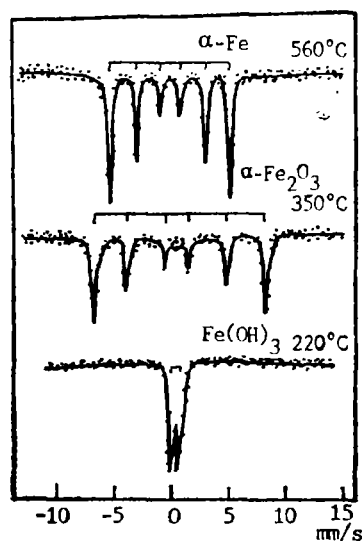


图 6 $\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 与 $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 在氢气气氛中固相反
应产物的穆斯堡尔谱

Fig. 6 Mossbauer spectra of the solid state reaction products of $\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ with $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ at different temperature in hydrogen atmosphere

表2 $\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 与 $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 在氢气氛中固相反应产物的穆斯堡尔参数Table 2 Mössbauer Parameter of the Solid State Reaction Products of $\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ with $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in Hydrogen Atmosphere*

T(℃)	δ	ΔE_Q	Γ	Hi(KOe)	assignment
220	0.26	0.68	0.18		$\text{Fe}(\text{OH})_3$
350	0.34	0.38	0.32	509	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$
550	0.01	0.00	0.17	331	$\alpha\text{-Fe}$

** All data in mm/sec. relative to natural alpha-Fe foil except the units marked on table.

图7为草酸铁与氯化铜固相产物XRD实验结果, 25℃时只有一个衍射峰, 表明体系中的化合物多为无定形, 240℃时出现有氯化亚铜特征衍射峰, 350℃时有金属铜出现, 550℃时氯化亚铜衍射峰全部消失, 金属铜衍射峰增强, 同时有 $\alpha\text{-Fe}$ 出现。

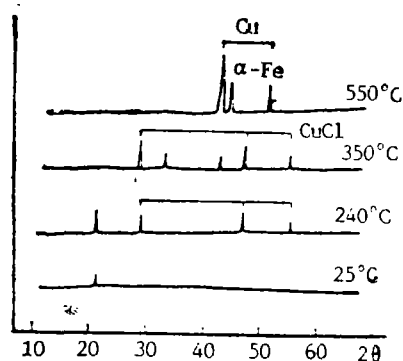


图7 $\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 与 $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 在氢气氛中固相反应产物的X—射线衍射图

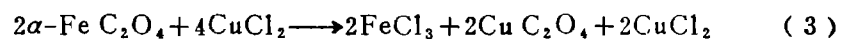
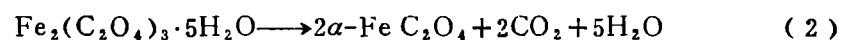
Fig. 7 XRD of the solid state reaction products of $\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ with $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in hydrogen atmosphere

根据上述各实验结果, 可推出反应历程:

100—140℃间氯化铜脱去结晶水:

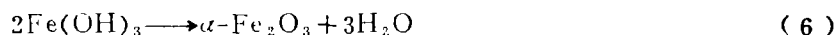


160—220℃间草酸铁分解并同时发生固相反应:



反应式(2)放出二氧化碳和水,其GC图上的峰形与图1a中的 α 峰一致,是草酸铁的热分解峰,式(3)的反应物由XRD证实,但草酸铜没有形成晶体,故无衍射峰,而穆斯堡尔谱证明铁在220℃时以氢氧化铁形式存在,同时在气相产物中检测到了氯化氢和少量三氯化铁,更支持了反应(4)式。

230—350℃间有下列反应进行:



草酸铜分解峰的峰值为235℃,与纯草酸铜热分解峰值265℃相比^[4],推迟了20℃,XRD证明350℃时体系中还存有大量氯化亚铜,因此,氯离子的存在使草酸铜的热稳定性提高,同时使热分解全部按方程(5)进行,这与Dollimore等的实验结果相符^[5],而纯的草酸铜在氮气氛中225℃时,分解产物为二氧化碳和一氧化碳,两者之比为50:1,热分解按二种方式进行,但我们没有检测到一氧化碳,说明氯离子对反应历程也有一定影响,XRD实验证明350℃时有金属铜出现,更证实了草酸铜按反应(5)式进行,穆斯堡尔谱证实铁在350℃时以 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 形式出现,同时在GC图上无论在氮气氛还是氢气氛均有脱水峰出现,这也进一步支持了反应(6)。

400—550℃时,体系中残存的少量草酸亚铁分解,由于含量很低,穆斯堡尔谱上未能显示出,但在GC图上于400—420℃间有一小峰证明了草酸亚铁的存在。



反应(7)在氮气氛和氢气氛中均发生,由于 α -草酸亚铁的含量很少,GC图上其一氧化碳和二氧化碳峰也很小,同样由于氯离子的作用,峰温推迟至420℃,氢气氛中还有反应(8)(9)(10)发生,这由XRD和穆斯堡尔谱验证,GC图上平坦的水峰也说明还原过程不止一个反应,反应(9)式是氯化亚铜的还原,到550℃时,还原过程结束,这由XRD上氯化亚铜的消失、金属铜特征峰的增强而确证。

氯化亚锡与草酸高铁同样能起固相反应,反应在室温下即能进行,产物为 α -草酸亚铁、草酸亚锡及氯化锡的混合物, α -草酸亚铁分解峰温同样也推迟了,并且无论在氢气氛还是在氮气氛均有氯化氢放出,表明氯化锡发生了水解作用,详细结果以后报道。

从以上实验看出,氯化物的存在提高了草酸亚铁的热稳定性,且与阳离子的价态有关,阳离子价态越高,这种作用就越明显,这种由氯离子存在所引起的稳定效应的机制值得进一步研讨。

参 考 文 献

- [1] 日本化学会, 无机固态反应, 79页, 科学出版社, 1985年。
[2] 汪信、吴沛成、忻新泉、戴安邦、张毓昌, 分子科学与化学研究, 3, 39(1983)。
[3] Nyquist, R. A., Kagel, R. O., *Infrared Spectra of Inorganic Compounds*, Academic Press Inc. New York, p219, 1971。
[4] 忻新泉、汪信、张雪琴、戴安邦, 化学学报, 40(12), 1111, (1982)。
[5] Dollimore, D., Griffiths, D.L., Nicholson, D., *J.Chem.Soc.*, 2617 (1963)。

STUDY ON THE SOLID STATE REACTION
OF COORDINATION COMPOUNDSXX I . SOLID STATE REACTIONS OF IRON(II)
OXALATE AND CHLORIDE SALTS

Yuan Jinhua Xin Xinquan Dai Anbang

(*Coordination Chemistry Research Institute, Nanjing University*)

Zhang Yuchang

(*Department of Physics, Nanjing University*)

By use of non-isothermal technique in hydrogen and helium atmosphere the solid state reactions of iron(II) oxalate and metal chloride salts was studied by gas chromatography accompanied by IR, XRD and Mössbauer spectroscopy, the results show that the solid state reaction of iron(II) oxalate and tin(II) chloride occurs at room temperature, forming α - FeC_2O_4 and that the solid state reaction of iron oxalate and copper chloride starts at 180°C , releasing CO_2 and forming $\text{Fe}(\text{OH})_3$. No reaction is occurred between iron oxalate and alkali chloride while the presence of chloride ion postpones the thermal decomposition of α - FeC_2O_4 in the following sequence $\text{MCl} < \text{MCl}_2$.

Keywords solid state reaction coordination compound iron(II)
oxalate Mössbauer spectroscopy