

固相配位化学反应

XXX. 室温下铁氰化钾的固相反应

袁进华 王晓平 忻新泉* 戴安邦

(南京大学配位化学研究所, 南京 210008)

张凯华 任家英

(上海华东师范大学, 上海 200062)

本文首次报道了铁氰化钾在室温下与碘化钾、硫化钾的固相氧化还原反应, 实验发现在固相下铁氰化钾与碘化钾混合后, 生成单质碘和亚铁氰化钾, 而在溶液中该反应是反方向进行的。实验还发现, 在固相下铁氰化钾与还原剂硼氢化钠不反应, 而在溶液中, 该反应却能进行。对反应机制进行了初步探讨。

关键词: 固相氧化还原 铁氰化钾 配位化学

前言

固相配位化学是配位化学与固相化学的一门交叉学科, 主要研究在低热温度 ($< 100^{\circ}\text{C}$) 下配合物的固相反应, 其理论意义及经济意义是不言而喻的。但近几十年中该领域的实验研究工作一直没有能开拓^[1,2] 主要是因为固相反应的检测工作难度大, 并且也很难找到令人满意的反应体系, 以供机制研究之用。

近年来, 本实验室开展了配合物固相反应研究^[3], 经过大量筛选, 在众多的反应体系中, 找到了具有典型意义的固相氧化还原反应体系, 前文已报道了其中的一个^[4,5], 本文报道铁氰化钾在室温下的固相反应, 所得结果与溶液反应明显不同, 具有十分重要的理论价值, 对配合物固相反应的研究工作提供了一个很好的模型。

实验部分

一、试剂: 所用试剂均为分析纯。

二、仪器: 气相色谱仪、固相反应装置及实验条件参见文献^[6]。穆斯堡尔谱仪由美国 ASA-S-600 型机测得, 所用放射源为英国 AMERSHAN 公司出品, 源强 50mCi, 穆斯堡尔参数由计算机拟合, 标准品为 $\alpha\text{-Fe}$ 。红外光谱由 Nicolet-FT-IR170SX 测得。X 衍射谱由日本岛津 XRD-3A 测定。可见紫外漫反射谱 (DRS) 由岛津 UV240 测定。

结果与讨论

一、铁氰化钾与碘化钾的固相反应

将 80~100 目铁氰化钾与碘化钾干燥后测红外谱, 未见水峰, 表明样品基本上无水存在。按 1:2 摩尔比混匀后测其气相产物随温度的分布图 (EG 图), 见图 1a, 图中也列出了

本文于1988年11月17日收到。

联合国教科文组织资助项目, 国家自然科学基金资助项目, 国家教委博士基金资助项目。

* 联系人

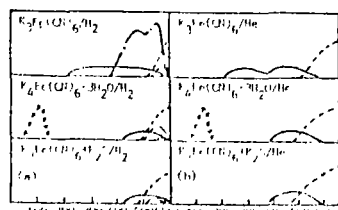


图1 气相色谱组分流出曲线(EG)图

Fig.1 EG spectra of solid state reaction products of potassium ferricyanide and potassium iodide (a) in hydrogen atmosphere (b) in helium atmosphere —(CN)₂,N₂, — —NH₃,CH₄,H₂O, —▲—▲—I₂

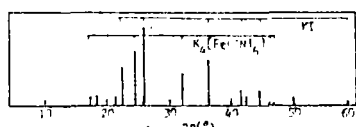


图2 XRD谱

Fig.2 XRD of the solid state mixture of potassium ferricyanide and potassium iodide at room temperature

谱, 图中仅有一吸收峰, 四极矩为零, 化学位移很小, 表明铁在体系中以低自旋形式存在, 配体以高度对称的正八面体形式与之相配, 由此可进一步确认反应产物之一为亚铁氰化钾, 图中也列出了标准品铁氰化钾的穆斯堡尔谱以资对照。

图4是其红外光谱图, 可以找到亚铁氰化钾的 $\nu(\text{CN})$ 特征峰, 2094, 2073, 2062, 2044, 2026 cm^{-1} 。

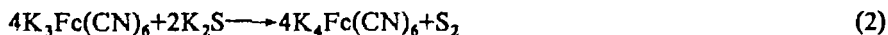
由上述各反应产物的分析, 很容易写出反应方程式:



图5是该反应的DRS动态实验结果, 由图5可知该反应在室温下进行较快, 12小时后已接近终点。由于电子的迁移比离子快, 因此, 反应的步骤是离子的迁移, 而阳离子(K^+)的迁移比大的阴离子($\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$)的迁移快得多, 所以钾离子迁移形成 $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ 为反应(1)的决定步骤, 考虑到单质碘的挥发性间接地加速了钾离子的迁移, 故反应速度较快, 室温下就形成了亚铁氰化钾, 产生特征衍射峰。

二、铁氰化钾与硫化钾的固相反应

铁氰化钾与无水硫化钾按1:1摩尔比混匀后, 在室温下放置, 随着时间的推移, 可观察到混合物颜色变淡, 三天后测其气相产物随温度的分布图(图6)。由图6可知反应产物为亚铁氰化钾, 这一论断进一步被穆斯堡尔谱、XRD以及IR所证实, 其谱图与铁氰化钾加碘化钾体系相似, 故将其略去。反应方程式可表示为:



铁氰化钾和亚铁氰化钾在氢气氛中的气相产物随温度的分布图, 图1b则为氦气氛中相应各图。对比各图可知, 铁氰化钾与碘化钾在室温下混合后, 即发生固相氧化还原反应, 生成碘化亚铁氰化钾, 由于碘易升华, 用气相色谱检测到了碘, 除此之外其EG谱与纯亚铁氰化钾相似, 由于固相反应产物中无水存在, 故EG图中无水峰出现。

碘有强烈的气味和很深的颜色, 当碘化钾(无色)与铁氰化钾(桔黄色)混匀后, 可以观察到混合物颜色渐渐变深, 空气中也能觉察到碘的特征气味, 表明该反应的速度比较快。

图2是室温下固相反应产物的XRD结果, 由于碘化钾是过量的, XRD上出现了碘化钾的特征峰, 但未见有铁氰化钾的衍射峰, 而仅有亚铁氰化钾出现, 并且在室温下已形成很好的晶形。

图3是固相产物的室温穆斯堡尔

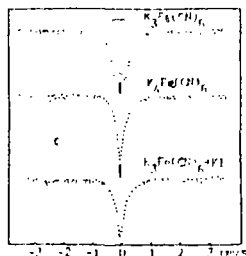


图3 Mössbauer 谱

Fig.3 Mössbauer spectra of the solid state reaction products of potassium ferricyanide and potassium iodide, the standard spectra of potassium ferricyanide and potassium ferrocyanide are also shown (in the Fig)

图4 红外谱

Fig.4 Infrared spectra of the solid state reaction products of potassium ferricyanide and potassium iodide at room temperature

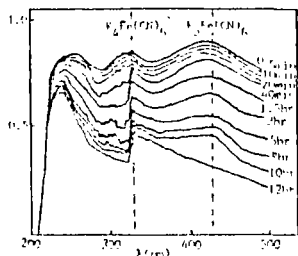
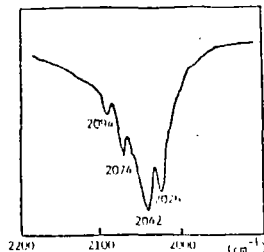


图5 DRS 动态实验结果

Fig.5 Dynamic results of the solid state reaction of potassium ferricyanide and potassium iodide

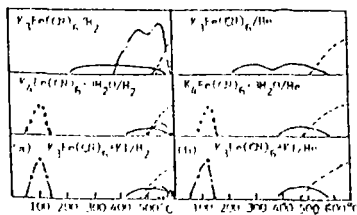


图6 气相色谱组份流出曲线

Fig.6 EG spectra of the solid state products of potassium ferricyanide and potassium sulfide
(a) in hydrogen atmosphere
(b) in helium atmosphere
——(CN)₂, ——N₂, — • —NH₃,
.....CH₄, H₂O

三、铁氰化钾与硼氢化钠的固相反应

硼氢化钠是一较强的还原剂，为此我们研究了它与铁氰化钾的固相作用。按 6:1 摩尔比与铁氰化钾混合研磨后，放置一周，发现两者没反应，穆斯堡尔谱证实了这点 (图 7)。

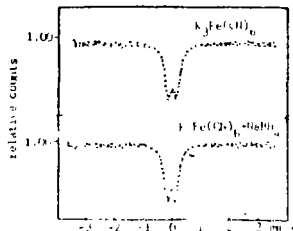
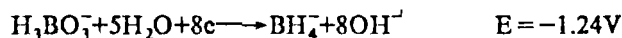
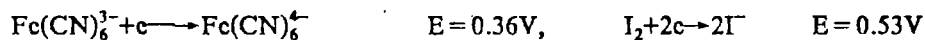


图7 Mössbauer 谱

Fig.7 Mössbauer Spectra of the mixture of sodium borohydride and potassium ferricyanide, showing no reaction between them

四、固相反应与化学势

本文所涉及的标准氧还电势如下:



由此可见, 溶液中铁氰化钾与碘化钾不反应, 因反应式 (1) 有正的 ΔG° 值. 实验也证实将 $0.1\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$ 铁氰化钾溶液与 $0.1\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$ 碘化钾等体积混合后, 基本不反应, 而固相反应却能进行. 计算表明固相条件下, 反应 (1) 式 ΔG° 值有所减少, 但仍为很小的正值. 在溶液中硼氢化钠能与铁氰化钾反应, 但固相不能进行. 这表明固相反应不能简单地用溶液中得出的规律来预测. 很明显, 固相反应的研究还需进一步深入.

参 考 文 献

- [1] 日本化学会编, 无机固态反应, 科学出版社, 北京, (1985).
- [2] Yuan Jinhua, Xin Xinquan, Dai Anbang, *Thermochimica Acta*, **126**, 51–60 (1988).
- [3] Xin Xinquan, Dai Anbang, *Pure and Applied Chem.*, **60**(8), 1217–24 (1988).
- [4] Yuan Jinhua, Xin Xinquan, Dai Anbang, *Acta Chimica Sinica*, **2**, 109–115 (1988).
- [5] 袁进华, 忻新泉, 戴安邦, 张毓昌, 黄建平, 高等学校化学学报, **9**(11), 790–796 (1988).
- [6] 袁进华, 配合物的固相氧化还原反应, 博士论文, 南京大学化学系, (1988).

SOLID STATE REACTION OF COORDINATION COMPOUNDS

XXX.SOLID STATE REACTION OF POTASSIUM FERRICYANIDE AT ROOM TEMPERATURE

Yuan Jinhua Wang Xiaoping Xin Xinquan Dai Anbang

(*Coordination Chemistry Institute, Nanjing University, Nanjing 210008*)

Zhang Kaihua Ren Jiaying

(*East China Normal University, Shanghai 200062*)

Solid state reactions of potassium ferricyanide with potassium iodide, potassium sulfide at room temperature are investigated. The results show that the formation of iodine and potassium ferrocyanide when potassium ferricyanide and potassium iodide are mixed in the solid state at room temperature, while in solution this reaction would be reversed according to standard reduction potentials. It is also found that no reaction occurs between potassium ferricyanide and sodium borohydride in solid state, but the reaction can take place in aqueous solution.

Keywords: solid state reaction coordination chemistry potassium ferricyanide