

## 固相配位化学反应研究

### L.VII. 阴离子盐 KY(Y = Cl, Br, I, CN, SCN) 对 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{CO}_3]\text{Cl}$ 热分解的影响

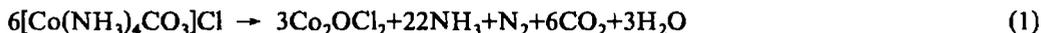
庄稼 张卫华 郑丽敏 忻新泉\*

(南京大学配位化学研究所, 配位化学国家重点实验室, 南京 210008)

本文通过气相色谱逸出气体分析(EGA)法, 配合红外光谱、X—射线粉末衍射等手段, 研究了氢气氛中阴离子盐 KY(Y = Cl, Br, I, CN, SCN)对配合物 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{CO}_3]\text{Cl}$ 热分解的影响, 用 Coats—Redfern 方法计算了固相反应放出 $\text{CO}_2$ 的动力学参数, 得到的活化能值随外加阴离子的不同而有下列顺序:  $\text{CN}^- > \text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{I}^- > \text{SCN}^-$ , 反应机理均为成核生长机理( $F_1$ ).

关键词: 热分解  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{CO}_3]\text{Cl}$  阴离子影响

早在1966年, Wendlandt<sup>(1)</sup>就用TG法研究了 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{CO}_3]\text{Cl}$ 在 $\text{N}_2$ 气氛中的热分解反应, 其TG曲线表明, 从170℃起, 该配合物开始失重, 200℃和240℃附近失重最多, 分解反应的计量关系式为:



Onodera<sup>(2)</sup>通过气相色谱手段也研究了该配合物在He气氛中的热分解情况, 得到类似的产物, 但两个峰值温度分别是240℃和300℃.

本文研究的是 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{CO}_3]\text{Cl}$ 与阴离子盐 KY(Y = Cl, Br, I, CN, SCN)在氢气氛中的多组份固相反应, 用 Coats—Redfern 方法计算了固相反应放出 $\text{CO}_2$ 的动力学参数, 得到了有意义的结果.

## 实 验 部 分

配合物 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{CO}_3]\text{Cl}$ 按文献方法<sup>(3)</sup>合成, KY(Y = Cl, Br, I, CN, SCN)均为分析纯试剂, 并经 $\text{P}_2\text{O}_5$ 干燥. 样品制备: 将配合物与KY分别以摩尔比1:4, 在干燥手套袋中研磨混合待测.

采用北京分析仪器厂生产的SP-2305型气相色谱仪, 色谱柱为 $3\text{m} \times 4\text{mm}$ 的不锈钢柱, 填料为Porapak QS + Chromosorb 104 (1:3), 柱温110℃, 桥流150mA, 载气流速( $\text{H}_2$ )80ml/min, 反应稀释气( $\text{H}_2$ )流速40ml/min. 固相热反应装置同前文<sup>(4)</sup>, 用上海自动化仪表六厂生产的W2J-761型程序升温仪控制加热炉升温速率为4.5℃/min.

本文于1992年3月2日收到.

本文是国家教委科技司、博士点基金、国家自然科学基金资助项目.

\* 联系人.

红外光谱由 Shimadzu IR-440 红外光谱仪测定, KBr 压片。

XRD 谱采用日本岛津 XD-3A 型 X 射线粉末衍射仪测定, Cu 靶。

## 结果与讨论

图 1 为配合物  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{CO}_3]\text{Cl}$  及其与  $\text{KY}(\text{Y}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{CN}, \text{SCN})$  混合体系在  $\text{H}_2$  气氛下的 EGA 图。

由图 1a 可见, 从  $140^\circ\text{C}$  开始, 纯配合物分解逸出  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}$ , 至  $190^\circ\text{C}$  达到峰值,  $240^\circ\text{C}$  时出现第二个氨峰, 峰值温度及产物组成与 Wendlandt<sup>(1)</sup> 的实验结果接近, 但不同于 Onodera<sup>(2)</sup> 的报道。

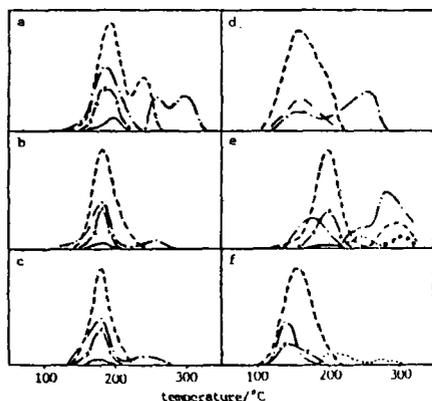


图 1 氢气氛中的 EGA 图

Fig.1 EGA curves in a hydrogen atmosphere

a- $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{CO}_3]\text{Cl}$ ;

b- $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{CO}_3]\text{Cl}+\text{KCl}$ ;

c- $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{CO}_3]\text{Cl}+\text{KBr}$ ;

d- $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{CO}_3]\text{Cl}+\text{KI}$ ;

e- $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{CO}_3]\text{Cl}+\text{KCN}$ ;

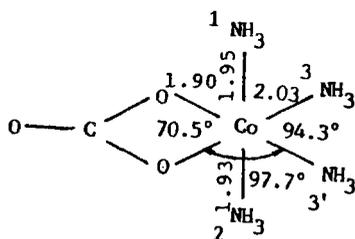
f- $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{CO}_3]\text{Cl}+\text{KSCN}$

— $\text{NH}_3$ ; —x— $\text{CO}_2$ ; — $\text{N}_2$ ;

···— $\text{HCN}$ ; —·— $\text{H}_2\text{O}$ (a, b, c, e),

HI(d), HSCN(f); \* \* \*  $\text{CH}_4$ ; ····(CN)<sub>2</sub>

从  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{CO}_3]^+$  的分子结构<sup>(5)</sup> 来看:



$\text{CO}_3^{2-}$  与中心金属离子  $\text{Co}(\text{III})$  配位构成一个四元环, 使  $\text{O}-\text{Co}-\text{O}$ ,  $\text{O}-\text{Co}-\text{N}^{(3)}$ ,  $\text{N}^{(3)}-\text{Co}-\text{N}^{(3')}$  均偏离正常的正八面体结构而分别为  $70.5^\circ$ 、 $97.7^\circ$ 、 $94.3^\circ$ , 这种张力明显的螯形环结构, 造成了反位键削弱效应<sup>(6)</sup>, 使  $\text{Co}-\text{N}^{(3)}$  键较不稳定, 升高温度时容易发生断裂, 放出  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CO}_2$ , 而使配合物解体, 表现在 EGA 图上出现两个氨峰。

配合物在氢气氛中加热到  $300^\circ\text{C}$  得到的固相产物呈绿色, 空气中放置时很快变为灰色, 将该绿色产物取出后迅速作 XRD 谱(图 2a), 观察到有  $\text{CoO}$  的衍射峰出现。另外, 图 2a 上没有出现  $\text{CoCl}_2$  的明显衍射峰, 可能生成了前人<sup>(1,2)</sup> 所推测的产物  $\text{Co}_2\text{OCl}_2$ 。固相反应的方程式类似于方程式(1)。

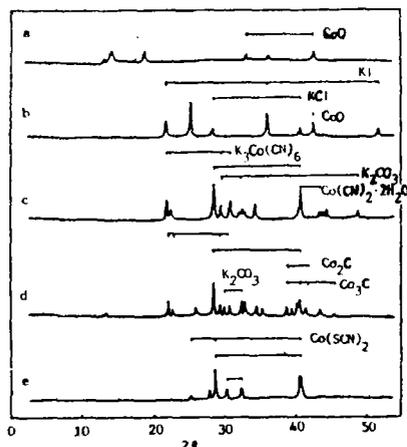


图 2 氢气氛中固相产物的 XRD 谱

Fig.2 XRD patterns of solid products in a hydrogen atmosphere

- a-[Co(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>CO<sub>3</sub>]Cl, 320℃;
- b-[Co(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>CO<sub>3</sub>]Cl+KI, 300℃;
- c-[Co(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>CO<sub>3</sub>]Cl+KCN, 260℃;
- d-[Co(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>CO<sub>3</sub>]Cl+KCN, 320℃;
- e-[Co(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>CO<sub>3</sub>]Cl+KSCN, 220℃

在外加阴离子盐存在下，配合物的热分解情况发生了很大变化，从图 1b-f 可见，这些体系的 EGA 图上都只出现一个氨峰。从第一步分解的气相产物看，加 KCl、KBr、KCN 体系都有四种产物：NH<sub>3</sub>、CO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>O、N<sub>2</sub>；而加 KI、KSCN 的体系中只出现三种产物：NH<sub>3</sub>、CO<sub>2</sub>、HI(或 HSCN)。从固相产物看，加 KCN 和 KSCN 的体系都分别生成了中间产物，因此有必要将阴离子盐的作用分类加以讨论。

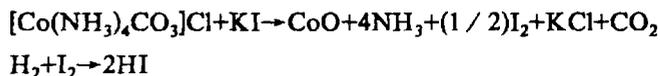
1. [Co(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>CO<sub>3</sub>]Cl+KY(Y=Cl, Br, I)(1:4)

由[Co(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>CO<sub>3</sub>]Cl 的类似物[Co(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>CO<sub>3</sub>]Br 的晶胞参数<sup>[5]</sup>可知，Br 与 N 的距离为 3.50~3.84Å，CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 与 NH<sub>3</sub> 分子间氢键长度为 2.89~3.01Å，即配合物分子内部和分子之间都有一定的空间存在。

图 1b、1c 表明，当[Co(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>CO<sub>3</sub>]Cl 与 KCl、KBr 混合后，EGA 图与纯配合物接近，均放出 NH<sub>3</sub>、CO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>O、N<sub>2</sub> 等几种气体，其峰值温度(180℃)接近纯配合物的第一个峰温，不同的是图 1b-c 上第二个氨峰消失了，原因可能是，随着温度的升高，体系中外加的 Cl<sup>-</sup> 或 Br<sup>-</sup> 进入晶格分子内部，与中心离子发生亲核作用，取代氨配体，促使配合物一步分解。

如果[Co(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>CO<sub>3</sub>]Cl 与 KI 混合，图 1d 表明，100℃ 时反应就开始发生，逸出 NH<sub>3</sub>、CO<sub>2</sub>、HI，至 160℃ 时达到峰值，反应过程中没有 N<sub>2</sub> 生成，这一现象可以从反应物的氧化还原性质上加以阐述。

纯配合物热分解时，N<sub>2</sub> 的生成是由于 Co(III) 从 NH<sub>3</sub> 中夺取电子还原成 Co(II)，根据电极电位： $I^{\circ}_{\frac{1}{2}(S)/I^-} = 0.536V$ ， $I^{\circ}_{(SCN)_2/SCN^-} = 0.77V$ ，即 KI 和 KSCN 均是较好的还原剂，因此在一定温度下，Co(III) 从 I<sup>-</sup> 或 SCN<sup>-</sup> 中夺取电子还原，而不生成 N<sub>2</sub>。在氢气氛中，产物 I<sub>2</sub> 进一步与 H<sub>2</sub> 作用生成 HI。300℃ 固相产物的 XRD 谱(图 2b)证明有 KCl、少量 CoO 和过量 KI 存在，由此得到上述固相反应方程式如下：



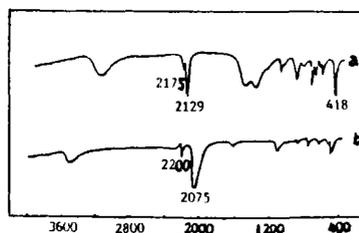
2.[Co(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>CO<sub>3</sub>]Cl+KCN(1:4)

从图 1c 可见，加 KCN 后，体系在 120℃ 就检测到 NH<sub>3</sub>，140℃ 开始逸出 CO<sub>2</sub>，它们的峰值温度均为 200℃，比纯配合物略高，同时有 H<sub>2</sub>O 和 N<sub>2</sub> 产生。

220℃ 以上出现新的气相产物(CN)<sub>2</sub> 和 HCN, 这不可能是 KCN 的分解(KCN 熔点为 634.5℃), 只能说明 KCN 与配合物发生固相反应生成了新相。

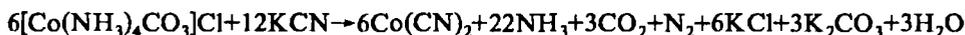
图3 红外谱

Fig.3 IR spectra

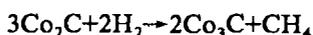
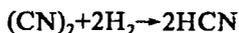
a-[Co(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>CO<sub>3</sub>]Cl+KCN, 260℃;b-[Co(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>CO<sub>3</sub>]Cl+KSCN, 220℃

取出升温至 260℃ 的固相产物作红外谱(图 3a), 在 2175、2129、418cm<sup>-1</sup> 处出现了新的吸收带, 其中 2129、418cm<sup>-1</sup> 处的吸收归属于 K<sub>3</sub>[Co(CN)<sub>6</sub>] 中 ν<sub>C≡N</sub> 和 ν<sub>Co-C</sub> 的振动吸收, 2175cm<sup>-1</sup> 附近的吸收则表明产物中有桥氰存在<sup>(8)</sup>。

XRD 结果(图 2c)证实 260℃ 固相产物中存在 K<sub>3</sub>[Co(CN)<sub>6</sub>]、Co(CN)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O, KCl 和 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 其中 Co(CN)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O 为 Co(CN)<sub>2</sub> 吸收空气中的水份而形成。因此第一阶段的固相反应方程式可表示如下:



当温度继续升高时, 中间产物进一步分解生成 HCN、(CN)<sub>2</sub>、NH<sub>3</sub> 和 CH<sub>4</sub> 等。用方程式表示即:

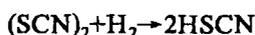
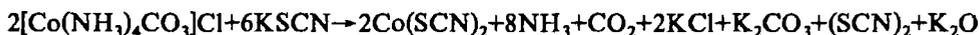


其中少量 Co<sub>2</sub>C、Co<sub>3</sub>C 的生成已由 320℃ 固相产物的 XRD 谱(图 2d)所证实。

### 3.[Co(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>CO<sub>3</sub>]Cl+KSCN(1:4)

KSCN 具有较低的相变温度(140℃), 从图 1f 清楚地看到, 配合物[Co(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>CO<sub>3</sub>]Cl 与 KSCN 混合物在 100℃ 开始发生固相反应生成 NH<sub>3</sub>、H<sub>2</sub>O、CO<sub>2</sub>, 150℃ 附近达峰值, 比纯配合物的分解峰温提前了约 40℃, 与 KSCN 的相变点温度接近。其原因可能是, 在 KSCN 的相变点附近, KSCN 晶格中离子间短程相互作用削弱<sup>(9)</sup>, 分子的流动性增强, 从而促进了 SCN<sup>-</sup> 与配阳离子的相互作用, 导致配合物提前分解。KSCN 对一些钴(III)氨配合物热分解的影响情况已在前文<sup>(10)</sup>作了报道。

上述混合物加热到 220℃ 的固相产物其红外谱(图 3b)表明, 在 2075cm<sup>-1</sup> 附近出现了一个较宽的吸收带, 归属于产物中 Co(SCN)<sub>2</sub> 和 K<sub>2</sub>[Co(SCN)<sub>4</sub>] 的存在<sup>(6)</sup>。另外还检测到 KCl 和 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 的存在(图 2c), 反应过程如下:



220℃ 以上有(CN)<sub>2</sub> 生成, 可归因于中间产物在氢气氛中的进一步分解。

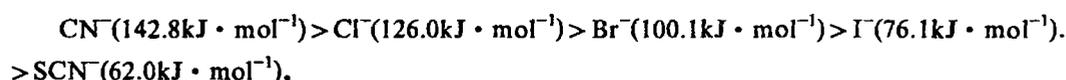
## 动力学计算

由类似前文<sup>(7)</sup>的方法, 根据 Coats-Rodfern<sup>(11)</sup> 公式:

$$\ln\left(\frac{g(\alpha)}{T^2}\right) = \ln(AR\beta^{-1}E^{-1}) - \frac{E}{RT}$$

其中  $\alpha$  为反应分数,  $g(\alpha)$  为与物理模型有关的函数,  $E$  为活化能,  $A$  指前因子,  $\beta$  升温速率, 计算了非等温条件下固相反应放出  $\text{CO}_2$  的动力学参数. 本文选择了 12 个  $g(\alpha)$  方程式<sup>(12)</sup>, 取其相关系数最接近 1.0 的那种机理, 得到结果如表 1.

可见加阴离子前后, 配合物的固相反应机理均为随机成核( $F_1$ )机理, 其活化能大小顺序如下:



这一结果与由 EGA 曲线得到的峰值温度次序基本上是一致的.

Laidler<sup>(13)</sup> 认为, 当一个不连续的产物相形成时, 反应的速度控制步骤可能是发生在相界面上的化学反应本身, 而当相界面上的化学反应极快时, 固相反应速度就受扩散所控制. 对本文讨论的体系, 在两个反应物相界面上发生的化学反应 (即成核生长) 是速度的控制步骤, 因此影响活化能的因素主要是反应物的性质.

不同阴离子盐与同一配合物  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{CO}_3]\text{Cl}$  固相反应活化能的大小与阴离子的给电性有关, 比如对卤素离子, 给电性  $\text{I}^- > \text{Br}^- > \text{Cl}^-$ , 正好与活化能的变化顺序一致.

表 1 固相反应放出  $\text{CO}_2$  的动力学参数计算结果

Table 1 Kinetic Parameters of Solid State Decarbon Dioxide Reactions

sample	mechanism	$E_a$ ( $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ )	$\Delta H$ ( $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ )	$\Delta S$ ( $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ )	$A$	corre. coeff.
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{CO}_3]\text{Cl}$	$F_1$	135.0	127.4	65.1	$2.37 \times 10^{16}$	0.9733
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{CO}_3]\text{Cl} + \text{KCl}$	$F_1$	126.0	118.4	49.3	$3.54 \times 10^{15}$	0.9179
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{CO}_3]\text{Cl} + \text{KBr}$	$F_1$	100.1	92.6	-6.2	$4.47 \times 10^{12}$	0.8975
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{CO}_3]\text{Cl} + \text{KI}$	$F_1$	76.1	68.9	-55.1	$1.19 \times 10^{10}$	0.9763
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{CO}_3]\text{Cl} + \text{KCN}$	$F_1$	142.8	134.9	78.6	$1.26 \times 10^{17}$	0.9877
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{CO}_3]\text{Cl} + \text{KSCN}$	$F_1$	62.0	55.1	-81.4	$4.82 \times 10^8$	0.9951

## 参 考 文 献

- [1] Wendlandt, W. W., Woodlock, J. H., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **28**, 1485(1966).  
[2] Onodera, S., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1**, 1889(1978).  
[3] 日本化学会编, 无机化合物合成手册, 第三卷, 化工出版社, 北京(1986).  
[4] 忻新泉、汪 信、张雪琴、戴安邦, 化学学报, **12**, 1111(1982).  
[5] Barclay, G. A., Hoskins, B. F., *J. Chem. Soc.*, 586(1962); Snow, M. R., *Aust. J. Chem.*, **25**, 1307(1972).  
[6] Taura, T., Sakaguchi, U., Yoneda, H., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **49**, 1867(1976).  
[7] Zheng, L. M., Dai, L. D., Xin, X. Q., *Thermochim. Acta*, **196**, 437(1992).  
[8] 中本一雄, 无机和配位化合物的红外及拉曼光谱, 化工出版社, 北京(1986).  
[9] Iqbal, Z., Sarma, L. H., Moller, K. D., *J. Chem. Phys.*, **57**, 4728(1972).  
[10] Zheng, L. M., Xin X. Q., *Chinese J. Chem.*, (1993).  
[11] Bamford, C. H., Tipper, C. F. H., *Chemical Kinetics*, V. 22, Reactions in the solid state, Elsevier Sci. Pub. Cop., Amsterdam(1980).  
[12] 王晓平、忻新泉, 南京大学学报, **27**, 475(1991).  
[13] Laidler, K. J., *Chemical Kinetics*, McGraw-Hill, Inc., New York, 316(1965).

## STUDIES ON THE SOLID STATE REACTIONS OF COORDINATION COMPOUNDS

### LVII. THE EFFECT OF ANIONS ON THE THERMAL DECOMPOSITION OF $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{CO}_3]\text{Cl}$

Zhuang Jia Zhang Weihua Zheng Limin Xin Xinquan

(*Coordination Chemistry Institute, State Key Laboratory of Coordination Chemistry,  
Nanjing University, Nanjig 210008*)

The effects of anion salts  $\text{KY}$  ( $\text{Y} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{CN}, \text{SCN}$ ) on the thermal decomposition of  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{CO}_3]\text{Cl}$  are investigated mainly by GC, IR and XRD methods. Kinetic parameters are calculated. The activation energy of decarbon dioxide is found to vary with different anions(Y), decreasing in the order:  $\text{CN}^- > \text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{I}^- > \text{SCN}^-$ . Possible mechanisms are discussed.

**Keywords:** thermal decomposition  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{CO}_3]\text{Cl}$  effects of anion