

臭氧氧化法制备镍 (IV) 高碘酸盐配合物^{*}

吴明^婣 龙军彪 李秀玲 黄爱红 罗裕基

(中山大学化学系, 广州 510275)

关键词 镍 (IV) 高碘酸盐配合物, 臭氧氧化, 电子光谱

分类号 O 611. 4

近 10 年来特异高价态化合物的合成和性质的研究倍受化学家和物理学家的重视^[1~4]. 高碘酸根具有很强的配位能力, 可以与一些具有特异高价态的金属元素形成较稳定的配合物^[2~4], 以 $K_2S_2O_8$ 为氧化剂, 在微沸的碱性高碘酸盐配合物中, 可以获得四价镍配合物^[3,4], 但是由于加热, 对四价镍的稳定性不利, 并且以 $K_2S_2O_8$ 为氧化剂, 在反应体系中必定会引入 K_2SO_4 杂质, 不利于分离和分析; 而以臭氧为氧化剂, 则不但不会向反应体系引入任何杂质, 而且氧化反应还可以在室温条件下进行, 有利于高价态的稳定性. 本文以臭氧为氧化剂, 成功地将二价镍氧化成四价, 并初步阐述了其电子光谱和镍 (IV) 高碘酸盐配合物的自发还原反应的动力学特征.

将 KIO_4 加入到 KOH 溶液中, KIO_4 完全溶解成澄清溶液, 通臭氧, 溶液没有变色; 滴加绿色的 $Ni(NO_3)_2$ 溶液, KIO_4/KOH 溶液立即变成棕红色, 表明镍已从二价变成四价^[3], 继续氧化, 溶液最终变成褐红色, 吸收光谱于 410 nm 有一强的吸收谱带 (图 1a, 水为参比溶液), 与文献 [3] 一致. 镍 (IV) 高碘酸盐配合物中, 镍 (IV) 以近似八面体 O_h 点群对称配位, 配阴离子的化学式为 $[Ni(OH)_2(HIO_6)_2]^{4-}$ ^[4]. 410 nm 处 ϵ 为 $5\,000\,cm^{-1}\cdot mol\,L^{-1}\cdot dm^3$, 如此强的吸收峰表明 410 nm 吸收谱带不属于 Laporte 禁阻的 $d-d$ 跃迁, 而是电荷跃迁. 如果以 KIO_4/KOH 为参比溶液, 所得的吸收光谱 (图 1b) 与铜 (III) 高碘酸盐配合物极为相似^[2] 参照对 $Cu(III)$ ^[2], 高碘酸盐配合物溶液在此区域吸收谱带的归属, 以及由于镍 (IV) 的高价态, 280 nm ($37\,500\,cm^{-1}$) 和 410 nm ($24\,400\,cm^{-1}$) 应归属于 $L-M$ 电荷跃迁, 两峰间隔为 $11\,300\,cm^{-1}$, 近似等于文献^[2,5] 中低自旋 d^6 或 d^8 化合物的 $\pi L-M$ 和 $\sigma L-M$ 的电荷跃迁吸收峰之间的间隔. 由八面体配位场的分子轨道能级图^[5] 可知, 280 nm 和 410 nm 的吸收峰属于 $1t_{1u}(\sigma L) - 2e_g(\sigma^* M)$ 和 $2t_{1u}(\pi L) - 2e_g(\sigma^* M)$ 的 Laporte 许可跃迁.

镍的浓度在 $1.6 \times 10^{-5} \sim 4.0 \times 10^{-4}\,mol\cdot dm^{-3}$ 范围内, 吸光度与浓度间的关系符合比尔定律. 由于镍 (IV) 具有较高的氧化还原电位, 在溶液中处于热力学亚稳态, 会自发地发生还原反应. 图 2 表示了镍 (IV) 高碘酸盐配合物的自发还原反应的动力学特征, 吸

* 广东省自然科学基金 (950016) 资助项目

收稿日期: 1996-11-05 吴明^婣, 男, 34 岁, 副教授

光度与衰减时间具有下列关系:

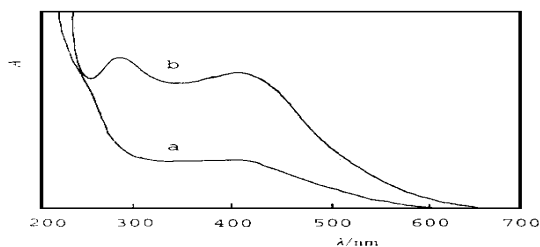


图 1 高碘酸合镍 (IV) 配合物的吸收光谱

Fig. 1 Absorption spectra of periodatonicklate (IV) aqueous solution

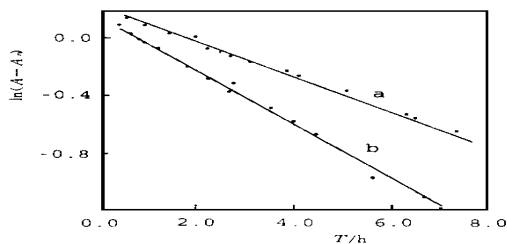


图 2 吸光度与衰减时间的关系

Fig. 2 Correlation of $\ln(A_t - A_\infty)$ of Ni(IV) periodate complex with time

$T = 20^\circ\text{C}$; $[\text{Ni(IV)}] = 2.50 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$,
 $[\text{IO}_4] = 6.25 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$; a pH 8.5, $K_{\text{obs}} = 0.12 \text{ h}^{-1}$; b pH 7.5, $K_{\text{obs}} = 0.19 \text{ h}^{-1}$

$$\ln(A_0 - A_\infty) - \ln(A_t - A_\infty) = K_{\text{obs}} \cdot t$$

表明 Ni(IV) 配合物的自发还原反应的动力学特征为一级反应, 半衰期约为 5 h, 镍 (IV) 高碘酸盐配合物具有一定的稳定性. 由图 2 可以看出, 碱性有利于 Ni(IV) 的稳定性. 此方法可望将会成为一种分离和分析镍的新方法.

参 考 文 献

- 1 吴明梅, 苏锵, 任玉芳. 三价铜化合物的研究进展. 化学通报, 1996 (3): 10
- 2 Wu Mingmei, Su Qiang, Hu Gang, et al. Comparative studies on the periodatocuprate (II, III) and tellutatocuprate (II, III). J Solid State Chem, 1995, 115-208
- 3 Mukherjee H, Mandal B, De S. Preparation and structures of the complex periodatoferrate (III) hexahydrate and periodatonickelate (IV) monohydrate. Indian J Chem, 1984, 23A: 426
- 4 Li Zhiting, Wang Fengli, Wang Anzhou. Kinetics and mechanism of oxidation of tetrahydrofurfuryl alcohol by dihydroxydiperiodatonickelate (IV) complex in aqueous alkaline medium. Inter J Chem Kinet, 1992, 24: 933
- 5 Lever A P. Inorganic Electronic Spectroscopy. Amsterdam: Elsevier, 1984. 226

Ozonic Oxidation Preparation and Electronic Spectra of Periodatonickelate (IV) Complex

Wu Mingmei* Long Junbiao Li Xiulin Huan Aihon Luo Yuji

Abstract The periodatonickelate (IV) complex was prepared by using ozone as oxidant, and the absorption at 410nm in its electronic spectra was attributed to ligand to metal charge transfer (LMCT) transition and its spontaneous reduction in aqueous solution was determined to be first-order kinetic reaction.

Keywords periodatonickelate (IV) complex, ozonic oxidation, electronic spectra

* Department of Chemistry, Zhongshan University, Guangzhou 510275