

高温高压下草酸脱羧反应中的拉曼光谱研究

王慧媛, 郑海飞*

造山带与地壳演化教育部重点实验室, 北京大学地球与空间科学学院, 北京 100871

摘要 应用水热金刚石压腔结合拉曼光谱技术研究了高温高压下草酸溶液的热稳定, 使用拉曼光谱对其脱羧反应及产物进行监测。结果表明低温升温过程中, 草酸的拉曼谱图中各个特征振动峰没有发生变化, 随着温度的继续升高, 其特征振动峰逐渐变弱。达到一定温度后, 羧基的拉曼特征峰消失, 草酸发生脱羧反应: $C_2H_2O_4 - 2CO_2 + H_2$ 生成 CO_2 和 H_2 。高温高压下草酸发生热分解的温度压力之间呈线性关系, 其线性回归方程为 $P(\text{MPa}) = 12.839 T(\text{K}) - 5953.7$, $R^2 = 0.99$ 。草酸脱羧反应的摩尔体积变化与温度压力的关系为 $\Delta V(\text{cm}^{-3} \cdot \text{mol}^{-1}) = 16.69 - 0.002P(\text{MPa}) + 0.0052T(\text{K})$, $R^2 = 0.99$ 。

关键词 拉曼光谱; 高温高压; 草酸; 脱羧反应; 摩尔体积变化

中图分类号: O657.3 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2012)03-0669-04

引言

草酸又称乙二酸, 是最简单的二元酸, 分子式为 $C_2H_2O_4$, 升高温度时, 草酸发生脱羧反应。我国学者对一些矿床的流体包裹体研究表明, 在流体中有草酸存在的证据^[1-3]。草酸、柠檬酸等简单有机酸的生成对于金属化合物的形成具有重要作用, 这些酸与金属的络合影响着金属在自然界的稳定性及运移特征^[4]。讨论草酸与金属络合作用之前, 首先要了解草酸在怎样的温度压力条件下能稳定存在。王世霞等研究了苯甲酸脱羧过程中的拉曼光谱。对草酸的脱羧反应的研究也只限于常压下; Yamamoto 等^[5]对草酸在气相中第一激发态下的光解离进行了研究, 在 115 °C 下得到的产物为 CO , CO_2 , H_2O 和 $HCOOH$; 王冬梅等^[6]采用量子化学中的 DFT 方法, 对常压下草酸的热分解机理进行了研究, 并提出草酸的三种热解离路径; 但高温高压下草酸热稳定性的研究却并未见报道。

拉曼光谱是研究晶体或分子结构的重要工具, 它能够快速获取分子振动的固有频率、分子对称性及分子内部作用力等较为丰富的信息。因此可采用水热金刚石压腔装置在高温高压下, 通过拉曼光谱对草酸的热稳定进行原位研究。

1 实验部分

1.1 仪器与装置

实验所需的高温高压装置为水热金刚石压腔, 与 Bassett 等设计的金刚石压腔(图 1)^[7, 8]类似。压腔的主体部分由一对金刚石压砧和样品仓组成(金属垫片), 样品置于垫片中心的圆孔中。当压砧贴紧垫片时, 垫片中心的圆孔形成封闭空间, 通过压砧相对运动使其较小的面积上获得高压环境^[9]。实验中使用 0.25 mm 厚的铼片, 压砧顶面直径为 0.6 mm,

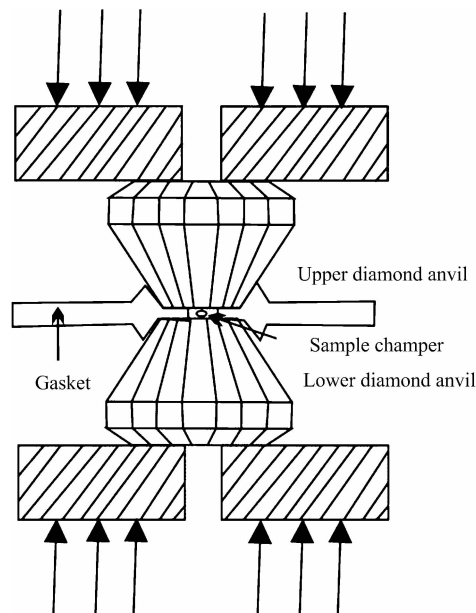


Fig. 1 Sketch of hydrothermal diamond anvil cell

收稿日期: 2011-06-21, 修订日期: 2011-10-06

基金项目: 国家自然科学基金项目(40873047)资助

作者简介: 王慧媛, 女, 1986年生, 北京大学地球与空间科学学院博士研究生

e-mail: wanghuiyuan1986@126.com

* 通讯联系人 e-mail: hfzheng@pku.edu.cn

样品腔直径为 0.135 mm。

样品的加热采用外加热法,通过金刚石外部的自制电炉进行加热,电炉由电阻丝缠绕而成,其两端与温度控制仪加热端连接,将电能转化为热能,从而产生高温,温度用 K 型热电偶进行测量,测量精度为 $\pm 1\text{ }^\circ\text{C}$,并对其进行温度校正。实验体系的压力通过石英的拉曼光谱峰位移确定^[10],即

$$P(\text{MPa})=0.36079 \times [(\Delta V_p)_{464}]^2 + 110.86 \times (\Delta V_p)_{464}, (\Delta V_p)_{464} = V_p - 464$$

式中: p 为压力,单位为 MPa; $(\Delta V_p)_{464}$ 为待测压力下,石英 464 cm^{-1} 拉曼峰相对于 0.1 MPa ($T=301\text{ K}$) 时峰值的位移,单位为 cm^{-1} ,测量误差为 $\pm 50\text{ MPa}$ 。

激光拉曼光谱实验在北京大学地球与空间科学学院激光拉曼光谱实验室进行,仪器型号为 Renishaw1000,20 倍 Leica 物镜。光源为氩离子激光,波长为 514.5 nm ,功率为 50 mW ,入射狭缝为 $50\text{ }\mu\text{m}$,分辨率为 1 cm^{-1} 。收集时间为 30 s ,波长范围 $50\sim 4500\text{ cm}^{-1}$ 。测量时,将金刚石压腔置于激光拉曼光谱仪上,调整光谱仪焦距和压腔的位置,使所需要测量的物质置于聚焦点即光谱仪显微镜的十字中心然后进行拉曼光谱测量。

1.2 步骤

(1)选择大小合适的石英颗粒放置于样品仓中进行压力标定,颗粒直径小于样品孔的二分之一,实验样品为 $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的草酸溶液,并作为传压介质填充在样品仓内。

(2)打开温控仪,以一定的间隔逐渐升温,每升温一次进行一次 Raman 测试,升至目标温度后间隔 30 min 后进行拉曼测试,以确保体系的温度达到平衡。通过拉曼光谱变化获得草酸分解的温度压力及分解产物。

(3)降至室温,重新装样,改变样品的初始压力。重复步骤(1)和(2),从而得到不同温度压力条件下草酸分解的温度压力及其拉曼数据。

2 结果和讨论

2.1 常温常压下草酸的拉曼光谱特征

图 2 为 $20\text{ }^\circ\text{C}$ 条件下草酸($\text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$)的拉曼光谱图,图中有 $113, 480, 847, 859, 1367, 1488, 1630, 1737, 3375\text{ cm}^{-1}$ 的特征峰。其中 $50\sim 300\text{ cm}^{-1}$ 范围内有许多弱的振动峰,是由晶格振动产生的; 113 cm^{-1} 拉曼峰的强度要远远强于晶格振动产生的谱峰,可能代表了氢键 $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}=\text{C}$ 的伸缩振动和弯曲振动^[11, 12]; 480 cm^{-1} 拉曼峰源于草酸的 Raman 变形振动峰和 $\text{O}-\text{C}=\text{O}$ 的弯曲振动模式; 847 cm^{-1} 附近的拉曼峰是 $\text{C}-\text{C}$ 伸缩振动的表征;羧酸($\text{O}-\text{C}=\text{O}$)的伸缩振动特征拉曼峰为 $859, 1367, 1737\text{ cm}^{-1}$; 1488 cm^{-1} 拉曼峰源于 $\text{C}-\text{O}$ 振动以及 $\text{C}-\text{C}$ 伸缩振动; 1630 cm^{-1} 拉曼峰是由 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动产生的^[13]; 3375 cm^{-1} 拉曼峰为草酸中 OH 键伸缩振动的特征峰。

2.2 高温高压下草酸的热分解产物

将 $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的草酸溶液装入压腔中,拧紧加压螺丝,压腔内的初始压力为 143 MPa ,对压腔进行加热,温度升高压力随着升高。在升温过程中分别对石英和草酸溶液进行拉

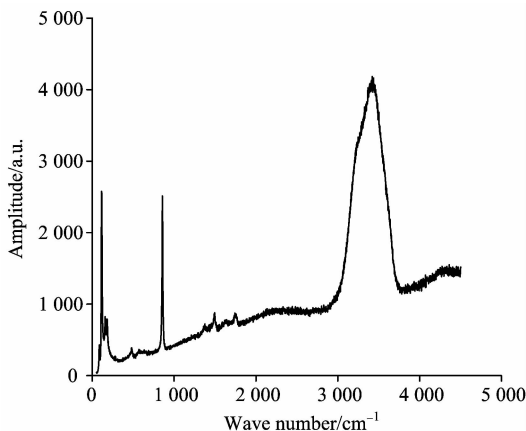


Fig. 2 Raman spectrum of oxalic acid at $20\text{ }^\circ\text{C}$

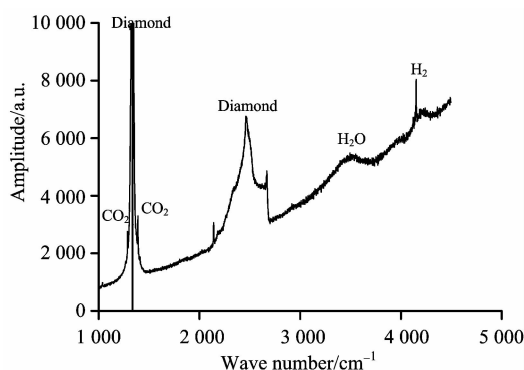


Fig. 3 Raman spectrum of the products of thermal decomposition

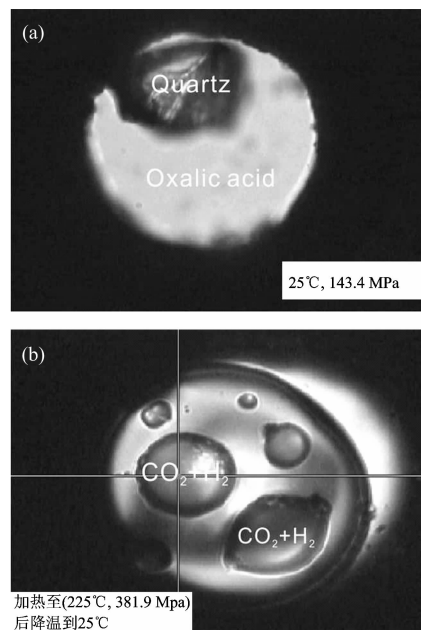
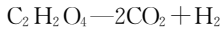


Fig. 4 Pictures of oxalic acid taken through a microscope

(a): Before heating; (b): After heating

曼光谱测试,对草酸的特征拉曼峰 859 和 1737 cm^{-1} 进行监测。随着温度的不断升高至 $225\text{ }^\circ\text{C}$, 859 和 1737 cm^{-1} 峰消

失,至实验结束该峰没有再次出现。谱峰中可见 CO₂ 的 1 388 cm⁻¹峰和 H₂ 的 4 156 cm⁻¹特征峰(图 3),草酸发生脱羧反应,生成 CO₂ 和 H₂,反应方程式如下。



2.3 高温高压下草酸的热稳定性

已知草酸常压下发生脱羧反应的温度为 462.5 K^[14],即(462.5 K, 0.1 MPa)。改变初始压力进行加热并进行拉曼光谱测试,分别得到初始压力 143.4, 258.9, 422.1 MPa 时,草酸热分解的温度压力条件为(498 K, 381.9 MPa), (510.6 K, 616.7 MPa), (553 K, 1 153.0 MPa)。并据此得到草酸在高温高压条件下的热分解曲线,温度与压力呈线性关系,其线性回归方程为 $P=12.839T-5\ 953.7$, $R^2=0.99$ 。其中 P 的单位为 MPa, T 的单位为 K,如图 5。图中热稳定曲线左侧的区域草酸溶液能稳定存在,右侧的区域为 CO₂ 和 H₂。曲线的斜率 dp/dt 为 12.839,表明压力增高,草酸发生脱羧

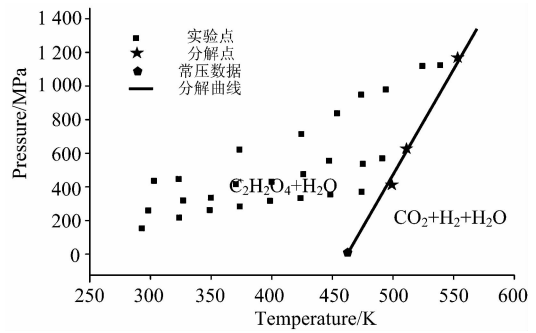


Fig. 5 P-T range under thermal stability of oxalic acid

反应的温度升高。

根据化学手册^[14]查得草酸、CO₂、H₂ 的标准态的热力学参数,根据式(1)可计算得到不同温度下各物质的熵,式(2)计算得到该反应的熵变,见表 1。

Table 1 Thermal dynamic data for C₂H₂O₆, CO₂ and H₂^[14]

物质	S ^o / (J/mol · K ⁻¹)	C _p / (J/mol · K ⁻¹)	S ^{189.5} / (J/mol · K ⁻¹)	S ²²⁵ / (J/mol · K ⁻¹)	S ^{237.6} / (J/mol · K ⁻¹)	S ²⁸⁰ / (J/mol · K ⁻¹)
C ₂ H ₂ O ₄	320.6	86.2	358.489 5	364.864 3	367.018 1	373.894 4
H ₂	130.7	28.8	143.359 1	145.489 0	146.208 6	148.506 0
CO ₂	213.8	37.1	230.107 4	232.851 1	233.778 1	236.7376

$$S_T = S_{298} + \int_{298}^T \frac{C_p}{T} dT \quad (1)$$

$$\Delta_T S^T = S_{H_2}^T + 2S_{CO_2}^T - S_{C_2H_2O_4}^T \quad (2)$$

根据克拉佩龙方程 $dp/dt = \Delta S/\Delta V$ 可计算得到不同条件下反应发生时摩尔体积的变化 $\Delta V = \Delta S \times (dT/dP)$ 。使用 Datafit 软件对 ΔV - P - T 进行平面拟合,其平面方程为 $\Delta V = 16.69 - 0.002P + 0.0052T$, $R^2 = 0.99$ 。其中 ΔV 的单位为 cm⁻³ · mol⁻¹, P 的单位为 MPa, T 为 K。草酸脱羧反应的摩尔体积变化随着温度的增大而增大,随着压力的增大而减小,且受温度的影响较大。

Table 2 ΔS and ΔV under different temperatures and pressures

实验数据	T/ K	P/ MPa	ΔS / (J/mol · K ⁻¹)	ΔV / (cm ⁻³ · mol ⁻¹)
1	462.5	0.1	245.1	19.09
2	498	402.7	246.3	19.19
3	510.6	616.7	246.7	19.22
4	553	1 153.0	248.1	19.32

3 结 论

(1)升温过程中,草酸溶液发生脱羧反应,降温后反应

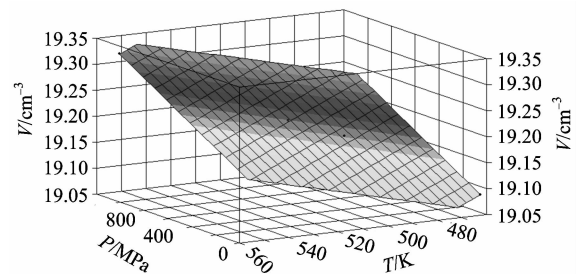


Fig. 6 Relationship among ΔV , P and T of decarboxylation of oxalic acid

不可逆。

(2)高温高压条件下,草酸溶液热分解的产物为 CO₂ 和 H₂,所发生的反应为 $C_2H_2O_4 \rightarrow 2CO_2 + H_2$

(3)高温高压条件下,草酸溶液发生脱羧反应的温度压力呈线性关系,其线性回归方程为 $P=12.839T-5\ 953.7$, $R^2=0.99$, P 的单位为 MPa, T 的单位为 K。

(4)草酸不同温度压力下发生脱羧反应的摩尔体积的变化量与温度压力有关,其平面方程为 $\Delta V=16.69-0.002P+0.0052T$, $R^2=0.99$, ΔV 的单位为 cm⁻³ · mol⁻¹, P 的单位为 MPa, T 为 K。

References

- [1] SUN Qing, ZENG Yi-shan(孙青, 曾贻善). *Geochimica(地球化学)*, 1998, 27: 579.
- [2] ZENG Yi-shan, LIU Jia-qi(曾贻善, 刘家齐). *Bulletin of Mineralogy Petrology and Geochemistry(矿物岩石地球化学通报)*, 1997, 16(1): 2.
- [3] ZENG Yi-shan(曾贻善). *Earth Science Frontiers(地学前缘)*, 2001, 8(4): 397.
- [4] Frost R L, Yang Jing, Zhe Ding. *Chinese Science Bulletin*, 2003, 48(17): 1844.
- [5] Yamamoto S, Back R A. *Journal of Physical Chemistry*, 1985, 89(4): 622.
- [6] WANG Dong-mei, GENG Zhi-yuan(王冬梅, 耿志远). *Chemistry & Bioengineering(化学与生物工程)*, 2011, 28(3): 39.
- [7] Mao H K, Bell P M. *Design and Varieties of the Megabar Cell. Carnegie Institute Washington Yearbook*, 1978, 22: 904.
- [8] Bassett W A, Shen A H, Bucknum M, et al. *Reviews of Scientific Instruments*, 1993, 64(8): 2340.
- [9] WANG Hui-yuan, ZHENG Hai-fei(王慧媛, 郑海飞). *Earth Science Frontiers(地学前缘)*, 2009, 16(1): 017.
- [10] Schimidt C, Ziemann M A. *American Mineralogist*, 2000, 85: 1725.
- [11] Zoppi A, Lofrumento C. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2010, 397: 841.
- [12] Nakabayashi T, Kosugi K, Nishi N. *Journal of Physical Chemistry of America*, 1999, 103: 8595.
- [13] PAN Jia-lai(潘家来). *The Applation of Laser Raman Spectrum on Organic Chemistry(激光拉曼在有机化学上的应用)*. Beijing: Chemical Industry Press(北京: 化学工业出版社), 1986. 72.
- [14] Speight J G. *Lange's Handbook of Chemistry*. 16th ed. New York: MCGRAW-HILL; 2005.

Research on Raman Spectra of Oxalic Acid During Decarboxylation under High Temperature and High Pressure

WANG Hui-yuan, ZHENG Hai-fei*

Key Laboratory of Orogenic Belts and Crustal Evolution, Ministry of Education, and School of Earth and Space Science, Peking University, Beijing 100871, China

Abstract The present research studied the thermal stability of oxalic acid under high temperature and pressure and its in-situ transformation by Raman spectroscopy using a hydrothermal diamond anvil cell. Raman spectra allow the detection of ionic and covalent atomic aggregates through the acquisition of vibrational spectra that are characteristic of their structures and molecular bond types. The result showed that there was no change in characteristic vibrational Raman peaks of oxalic acid in the low-temperature stage. With the increase in temperature and pressure, the characteristic vibrational Raman peaks of oxalic acid became weaker and the peaks disappeared at a certain high temperature, and decarboxylation happened. Oxalic acid decomposes to produce CO_2 and H_2 , according to the reaction: $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 \rightarrow 2\text{CO}_2 + \text{H}_2$. It was found that the decarboxylation was highly related with pressure and that the decarboxylation would be hindered at high pressure. Decarboxylation of oxalic acid under high temperature and pressure showed a linear relationship between temperature and pressure. The data fitting generated the formula: $P(\text{MPa}) = 12.839T(\text{K}) - 5953.7$, $R^2 = 0.99$. The molar volume change of decarboxylation of oxalic acid can be described by $\Delta V(\text{cm}^{-3} \cdot \text{mol}^{-1}) = 16.69 - 0.002P(\text{MPa}) + 0.0052T(\text{K})$, $R^2 = 0.99$.

Keywords Raman spectra; High temperature and high pressure; Oxalic acid; Decarboxylation; Molar volume change

(Received Jun. 21, 2011; accepted Oct. 6, 2011)

* Corresponding author