

全國穆爾堡爾譜學會議 論 文 匯 編

(四)

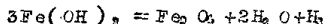
1983. 12. 15—19

廣 州

无氧气氛下糖溶液中 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 歧化
产物的穆斯堡尔谱学研究

张经坤	(南开大学)
刘荣川 王述新 夏元复	(南京大学)
祁守仁	(华中师院)

在不同的溶液中，G. Schikorr⁽¹⁾ 反应：



释放出的氢气量差别是很大的。G. N. Schreuzer⁽²⁾ 把溶液中不同的溶质称为填充物，且报导了不同填充物对放氢影响的实验结果。但并未阐述产生影响的原因。我们在⁽³⁾⁽⁴⁾中已提出并论证了关于这个反应产生氢的新的机理，本文是根据这个新的机理，通过对糖溶液中 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 歧化产物的穆斯堡尔谱学研究，探讨糖类溶液对该反应放氢影响的原因。

*部分工作的还有南开大学倪音海，南京大学朱琳，江苏师院甘肇强

实 验

反应在 50-60ml 的反应瓶中进行，瓶口用皿栓注入。瓶内充有高纯氩气，并保持一个大气压。所有的溶液均用二次蒸馏水新鲜配制，并用流动氩气排除了溶液中溶解的氧。反应温度是 $40 \pm 0.5^\circ\text{C}$ ，时间是 18 小时，PH 控制在 9 ± 0.1 。沉淀过滤时均在氩气保护下进行。过滤后的沉淀压在黄铜槽里，上面盖上一层聚乙烯薄膜，封上石腊防止氧化。

穆斯堡尔谱是在一台等加速谱仪上测定^[5]，用的是 $^{10}\text{mCi } ^{60}\text{Co}/\text{Pd}$ 的源。低温装置为金属杜瓦瓶，测试温度为 80 K。在室温下，用高纯 $\alpha\text{-Fe}$ 标准样品标定速度。实验所得的原始数据，通过剥谱程序用 Lecroy-3500 型计算机系统剥去 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 谱线。

结 果

1. (a) D-果糖、(b) D-山梨和 (c) D-甘露糖的影响：

这三种糖的浓度均配成 10%，各取其 4.6 ml，然后各加 0.2 ml 0.5M FeSO_4 ，再各加 0.2 ml 1N NaOH ，在恒温槽内反应。反应完成后，测其沉淀的穆斯堡尔谱。如图(1)所示，(a)、(b)、(c) 三个谱分别为从果糖、山梨糖和甘露糖溶液中得到沉淀所测的结果。这三个体系放氢量均为零。

2. (d) 葡萄糖的影响：

4.6 ml 10% 葡萄糖溶液 + 0.2 ml 0.5M FeSO_4 + 0.2 ml 1N NaOH 。反应完成后对其沉淀所测得的穆斯堡尔谱示在图(1)中的 (d)。这个体系放氢为 11.3 μmol 。为了叙述的方便，在下文中我们把四种糖简称为 a、b、c、d。

讨 论

1. 从图(1)中的四个谱看出，在这四种糖溶液中 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 都发生了歧化，并给出了 $\text{Fe}^{(6)}$ 和 Fe_2O_3 (?) 的峰。但 a、b、c 这三个体系放氢量均为零。这个结果再一次证明了我们在⁽⁴⁾中所提出的：氢的产生与歧化过程中产生的 Fe^0 没有直接关系，发生歧化是产生氢的

必要条件，但不是充分条件，这个新的观点是正确的。我们在 中曾经报导了 d 的浓度对放氢作用的影响，同样我们也对 a、b、c 三种糖溶液做过 5、10、15、20、25% 五种浓度条件下放氢的实验，其结果放氢量均为零。它表明糖的浓度只是影响产生氢的多少问题，而糖本身的性质则是决定氢能否产生的问题。a、b、c 三体系均没产生氢，它说明这三种糖本身的性质抑制了产生氢的充分条件，而 d 则满足了这个条件。由此看来，糖的不同性质对放氢作用的影响差别是很大的。

2、为了更好地分析这四个谱，我们将每个谱中的 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 峰剥掉，剥离后的谱表示在图②中，并与图①中的 a、b、c、d 一一对应。每一谱线上的 A 谱线为超细颗粒的 Fe^{2+} 的贡献⁽⁶⁾，B 谱线为超细颗粒的 Fe_2O_3 的贡献⁽⁷⁾。这些超细颗粒的 Fe^{2+} 和 Fe_2O_3 都呈单一谱线，也就是均应显出超顺磁性。我们曾把这四个体系置于 3500 高斯磁场中进行反应，测定了 ΔW (ΔW 是整个体系在加磁场之后重量的变化量) 与时间的关系。当反应开始的瞬间

(我们认为 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 尚没有发生歧化)，整个体系呈现出微小的抗磁性，即 $\Delta W < 0$ 。虽然按照结构现论或晶体场理论 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 中的 Fe^{2+} 都应处高自旋状态，应表现出顺磁性，但由于 Fe^{3+} 离子的重量仅占总重量（样品管+反应溶）的万分之三，而玻璃和水都是抗磁性，所以总的磁性呈现出微弱的抗磁性是合理的。当反应进行20分钟后，体系由抗磁性变成了顺磁性，即 $\Delta W > 0$ 。体系磁性的改变，只能是由于新生成的 Fe 和 Fe_3O_4 具有超顺磁性所引起的。这个结果与穆斯堡尔谱所测定的结果是十分吻合的。

3. 从图②看出，这四个图谱中的 Fe_3O_4 与 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 含量的相对比值差别是非常明显的。若令a的 $\text{Fe}_3\text{O}_4 / \text{Fe}(\text{OH})_2$ 的值为1，则b、c的值为1.06和1.12，而d的值却是1.55。这个结果完全可以用我们提出的放氢机理予以圆满地解释，在a、b、c三体系内没有产生氢，体系内的 Fe_3O_4 完全是由于歧化而产生的。而d体系内产生了氢，即发生 $2\text{Fe}^{2+} + 2\text{H}^+ = 2\text{Fe}^{3+} + \text{H}_2$ 的反应，所以它除了含有歧化产生的 Fe_3O_4 外，还有因发生放氢反应生成的 Fe^{3+}

而增加的一部份 Fe_2O_3 ，它的相对含量比 a、b、c 三体系内高是十分合理的。而 a、b、c 三体系因都没有产生氢，反应条件又完全相同，所以相对含量十分相近。

4、这四种糖的分子式完全相同，即为 $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ 。它们是同分异构体，但它们对放氢作用的影响差别这么大，这只能从糖分子本身的结构和它们在溶液中所起的作用来考虑。文献②认为，添加物只起到分散的作用。我们认为，溶质的作用应由溶质的性质所决定。就糖分子而言，我们认为它将起到两个作用：(一)分散剂的作用：当 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 刚发生沉淀时，糖分子起到一种分散剂的作用，即把 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 分散成许许多多的小“团粒”，使 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 不能生成大块结晶。小“团粒”的大量形成增加了歧化中心。这要比没加任何溶质的从纯水中沉淀的 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 大大提高了歧化程度，因而产生了许多 Fe 和 Fe_2O_3 。虽然生成了许多的 Fe 和 Fe_2O_3 ，但却因分散在分散剂所隔开的小“团粒”中而不能形成大块结晶，只能形成超细颗粒的微晶，因而具有顺磁性。这是糖分

子的第一个作用。(二)络合剂的作用，发生了歧化的小

“团粒”既有 Fe^{2+} 又含有 Fe^{3+} ，对糖的分子具有很强的化学吸附作用，被吸附的糖分子可以在小“团粒”的局部发生络合作用，使小团粒形成多配位的络合团粒，我们简称它为“络团”，这种“络团”在溶液中看得非常清楚。反应完后，在瓶内出现了深绿色的絮状物，悬浮在反应液的中部，除深绿色絮状物外，其它部分呈现无色透明。我们认为这种络团的稳定性，就是影响产生氢的直接原因。

a、b 都是酮糖，d 是醛糖。由于 $(R-)$ 基的推电子作用，在羰基 $(-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{C})$ 中的氧要比在醛基

$(-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{H})$ 中的氧具有更大的负电性，更容易提供 2p 轨道上孤电子对应发生络合作用。同样条件下，生成的络合物具有更大的稳定性。所以 a、b 溶液中的“络团”就十分稳定，以致使 (H^+) 离子不能进入到“团粒”内部，不能发生歧氢反应。而 d 溶液中的“络团”就不那么稳定， (H^+) 离子就能够进入“团粒”

内部发生放氢反应，放出氢气。至于甘露糖也是醛糖，在这种条件下为什么不放氢？我们认为这可能是由于甘露糖与葡萄糖的空间构型不同，因而生成的“络团”的稳定性大于葡萄糖生成的“络团”稳定性（关于这个问题，另文讨论），但这种作用应

低于 $\left[- \overset{\text{O}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}} - \right]$ 的作用，为了证实这种观点，我们做了两项实验：(1) 改变 PH 值，观察“络团”的稳定性：保持其它条件不变，把 NaOH 的用量增加到 0.22, 0.24, 0.26, 0.28, 0.32ml，随着 PH 值的增加，a, b, c 三体系素状物不断减少，当 PH 增大到 10.5 以后，素状物几乎消失，反应液变成了深绿色的真溶液；而 d 体系随着 PH 值的增加，素状物也不断消失，但反应溶液底部却出现大量沉淀。这说明 a、b、c 三体系随着 PH 值的增加“络团”更加稳定，而 d 则相反。(2) 降低 a b c 三种“络团”的稳定性，使它们也产氢：我们认为既然 a、b、c 三体系内 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 也发生了相当程度的歧

化，它们也就具备了产生氢的必要条件，如果设法降低这三种“络团”的稳定性，增大它们的解离度，使 (H^+) 有可能进入“团粒”内部，那么它们也应该产生出氢。我们采取了两种办法，(A)加入 $[Ni^{2+}]$ 离子，使 $Fe(OH)_2$ 与 $Ni(OH)_2$ 共晶，减慢歧化速度⁽⁴⁾，(B)降低PH值，这样一则降低了“络团”的稳定性，二则增加了 (H^+) 离子的浓度。实验结果指出：当PH值控制在 6.8 ± 0.1 时，这三种体系均产生了氢，分别为(a) $1.258 \times 10^{-4} \text{ Mol}$ ，(b) $6.145 \times 10^{-4} \text{ Mol}$ ，(c) $11.875 \times 10^{-4} \text{ Mol}$ 。这个实验结果首先证明了“络团”的存在，即证明了我们提出的关于糖分子的第二个作用的观点是正确的。其次，(c)体系放的氢远多于(a)和(b)体系，也证明了我们认为空间构型的影响低于 $(-C=O-)$ 的影响的假设是合理的。

关于不同溶质对放氢作用的影响，我们已在⁽³⁾中报导了实验结果，并将另文继续予以讨论。但总的来讲，我们认为，溶质一定程度上都具有分散剂的作用，至于影响放氢的作用，因溶质的性质的不同而不同，就糖类

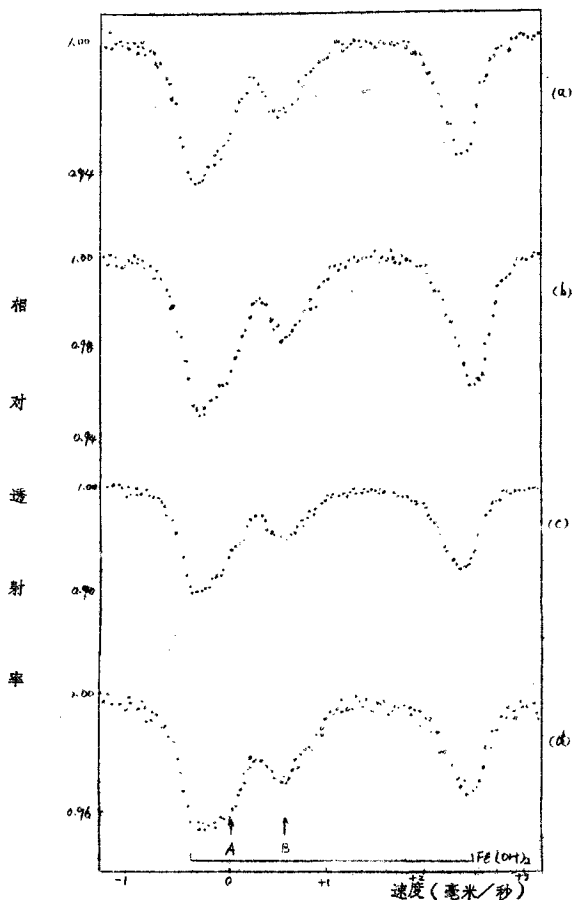
而言，溶液中的糖分子与 Fe^{3+} (Fe^{2+}) 生成络合物的稳定性，是影响产生氢的直接原因。

参考文献

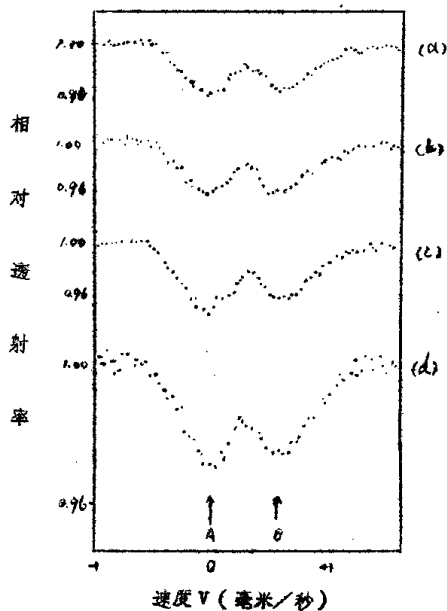
1. G. Schikorr: Z.Elektrochemie, 35 2 62 (1978)
2. G. N. Schrauzer and T.D.Guth: J.A.C.S. 99 7189 (1977)
3. 张经坤等: 高等学校化学学报 4 568 (1982)
4. 张经坤等: 科学通报 91-2 (1983)
5. 南京大学穆斯堡尔科研组: 南京大学学报 1 48 (1978)
6. M.Boudart et al.,: J.Catal, 37 486 (1975)
7. T.K.Mcnab et al.,: J.Appl. Phys., 39 5703 (1968)

1944

1. The first of the three main types of
the second of the three main types of
the third of the three main types of
the fourth of the three main types of
the fifth of the three main types of
the sixth of the three main types of
the seventh of the three main types of
the eighth of the three main types of
the ninth of the three main types of
the tenth of the three main types of



图(1) 四个样品在80K时的穆斯堡尔谱，它们分别代表(a) D-果糖、(b) D-山梨糖、(c) D-甘露糖、(d) D-葡萄糖体系。



图(2) 剥去 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 的四种样品穆斯堡尔谱 (50K)，其体系与图(1)一一对应。

穆斯堡尔谱研究 $\text{Fe}(\text{III})$ 、 $\text{Fe}(\text{II})$ 水杨酸

配合物的热稳定性

顾美华

(江苏仪征化纤工业联合公司)

忻新泉 朱龙根 戴安邦

(南京大学配位化学研究所)

张毓昌

(南京大学物理系)

摘 要

本文以 Mossbauer 谱为主要手段研究了碱式 $\text{Fe}(\text{III})$ 水杨酸配合物和 $\text{Fe}(\text{II})$ 水杨酸配合物在 H_2 和 He 中的热稳定性。实验结果表明, $\text{Fe}(\text{III})$ 和 $\text{Fe}(\text{II})$ 配合物的热分解都有三步; 碱式水杨酸铁中的三个 OH 基是等价的, 其分子式应为 $\text{Fe}_3(\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OH} \cdot \text{COO})_6(\text{OH})_3$, 而不是 $[\text{Fe}_3(\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OH} \cdot \text{COO})_6 - (\text{OH})_2] \cdot \text{OH}$, 分子形成羟基桥三核环结构。

引 言

水杨酸衍生物广泛应用于医药工业和防腐剂, 消毒剂及退热止痛药物的制造, 近年来人们对水杨酸配合物的热分解发生浓厚的兴趣 [1]—[6]。

本文以 Mossbauer 谱为主要手段研究了 $\text{Fe}(\text{III})$ 、 $\text{Fe}(\text{II})$

水杨酸配合物的热稳定性，推出了分解过程，并分析了一些中间产物的性质和结构。

实 验

一、样品合成和分析

根据文献〔8〕中碱式水杨酸铁的性质，合成了 Fe(III) 配合物为深紫色细粉末。按文献〔8〕合成了 Fe(II) 配合物为细颗粒浅黄色结晶。元素分析：

表 1 元素化学分析

分子式	理论值 (%)			实验值 (%)		
	M	C	H	M	C	H
$\text{Fe}_3(\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OH} \cdot \text{COO})_6 \cdot (\text{OH})_3$	16.09	48.42	3.20	15.76	47.86	3.23
$\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OH} \cdot \text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	15.26	45.91	3.36	15.06	45.54	3.61

二、Mossbauer 谱测定

用国产 MS-79 型等加速穆斯堡尔谱仪，测量结果采用电子计算机拟合，速度零点为硝普钠双峰的对称中心。另外还以气相色谱分析和红外光谱分析作配合研究。