

含铁杂多酸盐 Mössbauer 谱研究

II. 铁钼硅杂多蓝中 Fe 的状态和反磁性交换

王占文 于志刚

(南京化工学院应用化学系 南京 210009)

制备了铁钼硅杂多蓝阴离子 $[\text{SiFe}^{\text{III}}\text{Mo}^{\text{V}}\text{Mo}_{10}^{\text{VI}}\text{O}_{40}\text{H}_3]^{5-}$ 的钾盐和四丁铵盐,应用 ^{57}Fe 同位素增丰法测定了四丁铵盐的 Mössbauer 谱。结合磁化率测定和红外光谱数据,研究了杂多蓝阴离子中铁的价态和自旋态等,推测由于 Mo—O—Fe 之间氧桥的作用,相邻金属原子上的 d 电子之间存在反磁性交换。实验结果肯定了这一推测。

关键词: 铁钼硅杂多蓝 穆斯堡尔谱 氧桥 同位素增丰 反磁性交换

引 言

铁钼硅杂多蓝阴离子 $[\text{SiFe}^{\text{III}}\text{Mo}^{\text{V}}\text{Mo}_{10}^{\text{VI}}\text{O}_{40}\text{H}_3]^{5-}$ 是铁钼硅杂多酸阴离子 $[\text{SiFeMo}_{11}\text{O}_{40}\text{H}_3]^{5-}$ 的单电子还原产物。Kenji Nomiya 等⁽¹⁾用硅钼酸和氯化亚铁反应制备了铁钼硅的杂多蓝四丁铵盐,但对其性质的研究报道极少。用 Mössbauer 谱和磁化学手段研究它的性质则至今未见文献报导。硅铁钼杂多阴离子和硅铁钼杂多蓝阴离子的差别在于后者多一个电子,它必然会引起结构特性的某些变化。本文应用 ^{57}Fe 同位素增丰法测定了硅铁钼杂多蓝的 Mössbauer 谱,并和前文⁽²⁾测定的硅铁钼杂多酸盐的 Mössbauer 谱进行了比较,结合磁化率的测定,就硅铁钼杂多蓝阴离子中铁的价态、自旋态及某些键的特性进行了研究,得到了一些新的结论。

在杂多阴离子中,若二个不同的金属原子同时具有未成对 d 电子,又为氧桥所连接,则通过氧桥的作用,相邻原子上的 d 电子之间必然会相互影响,这与双核氧桥配合物(例如 Fe—O—Fe)的情形有某些相似之处。硅铁钼杂多蓝阴离子就是二个不同金属原子上都具有未成对 d 电子而又通过氧桥连接的一个典型例子,研究它的有关性质对于深入了解杂多阴离子的结构特别是电子结构有重要意义。

实 验

1. 仪器和试剂

英国 PU 公司 PU-9512 型红外光谱仪; CTP-F82 型法拉第磁天平; MF-1 型等加速 Mössbauer 谱仪。

$\text{H}_4\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 按文献⁽³⁾自制。 $^{57}\text{Fe}_2\text{O}_3$ 系北京中国原子能科学研究院产品, ^{57}Fe 丰度为 85.2%。其余均为 AR 级。

2. 硅铁钼杂多蓝样品的制备

(1) 增丰样品的制备

^{57}Fe 增丰的硅铁钼杂多蓝四丁铵盐由增丰 FeCl_2 (^{57}Fe 丰度为 19.8%) 和自制 $\text{H}_4\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 按文献^[1]方法制备而得。其中增丰的 FeCl_2 按下述步骤制备: 将增丰的 Fe_2O_3 用 $6\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$ 盐酸溶解, 所得溶液在隔绝空气条件下用新制的 1% $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ 溶液还原。制得的样品用于 Mössbauer 谱测定。

(2) 未增丰样品的制备

未增丰样品用于其他测定。钾盐和四丁铵盐都由 FeCl_2 和硅钼酸按文献^[1]方法制备。

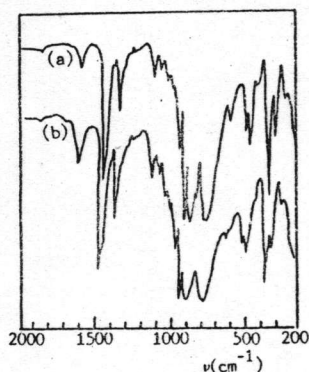


图1 红外光谱

Fig. 1 IR Spectrum

(a) $[(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]_4[\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$

(b) $\text{K}[(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]_4[\text{SiFeMo}_{11}\text{O}_{40}\text{H}_3] \cdot n\text{H}_2\text{O}$

样品红外光谱(图1)与文献一致。由图1可见, 硅铁钼杂多蓝四丁铵盐与对应的母体化合物硅钼酸四丁铵盐的红外光谱十分相似, 这是典型的 Keggin 结构; 表明 Fe 取代一个 Mo 原子后未改变杂多化合物的骨架结构。故本文制备的硅铁钼杂多蓝四丁铵盐可表示为: $\text{K}[(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]_4[\text{SiFeMo}_{11}\text{O}_{40}\text{H}_3] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 。

用 MF-1 型等加速 Mössbauer 谱仪, 采用 35 毫居里 ^{57}Co (扩散在金属 Rh 上) 作为 Mössbauer 源。用 $\alpha\text{-Fe}$ 进行速度标定。样品与适量 AR 级蔗糖混合研磨均匀后压成薄片, 在 300K 测定透射谱。

结 果 和 讨 论

1. 关于增丰样品的制备

硅铁钼杂多蓝是通过硅钼酸与 FeCl_2 反应制得的。本文用于增丰的 ^{57}Fe 以 Fe_2O_3 形式存在, 溶于盐酸后为 FeCl_3 , 因此必须首先将 FeCl_3 全部还原为 FeCl_2 , 同时又应尽可能避免引进杂质。实验证明用 $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ 做还原剂, 在 90°C 持续反应 1 小时 FeCl_3 全部被还原, 过量的 $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ 也被分解。

实验中分别以 FeCl_2 和由 $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ 还原 FeCl_3 所得的 FeCl_2 来制备硅铁钼杂多蓝, 两种产物的红外光谱一致, 表明本文用增丰的 FeCl_2 溶液制备硅铁钼杂多蓝的方法是可靠的。

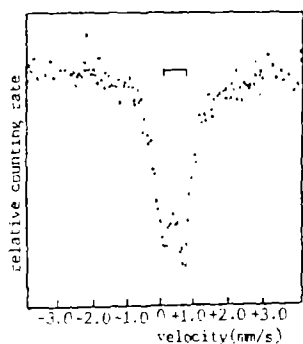
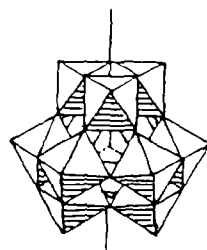
2. Mössbauer 谱

图2是实验测定的硅铁钼杂多蓝四丁铵盐的 Mössbauer 谱。用含有修正因子的牛顿-高斯法对实验谱进行拟合, 结果列于表1。

表 1 $K[(C_4H_9)_4N]_4[SiFeMo_{11}O_{40}H_3] \cdot nH_2O$ 的 Mössbauer 参数(300K)Table 1 Mössbauer Parameters of $K[(C_4H_9)_4N]_4[SiFeMo_{11}O_{40}H_3] \cdot nH_2O$ at 300K

$\delta(mm/s)$	$Q_s(mm/s)$
0.363	0.621

硅铁钼杂多蓝根比硅铁钼杂多酸根多一个电子,这个电子在 Mo 原子上还是在 Fe 原子上,目前尚无直接实验证据。若只以价态考虑有二种可能,一是电子定域在 Mo 原子上, Fe 为三价;一是电子定域在 Fe 原子上, Fe 为二价。如果再考虑自旋态,则总计有四种可能情形。通过准确测定 Mossbauer 参数可以对 Fe 的价态和自旋态作出判断^[5]。高自旋 Fe^{2+} 化学位移 $\delta=0.8\sim 1.4mm/s$, 高自旋 Fe^{3+} 的 $\delta=0.3\sim 0.9mm/s$, 而低自旋 Fe^{2+} 及 Fe^{3+} 的 $\delta=-0.3\sim +0.3mm/s$ 。本文测得硅铁钼杂多蓝的化学位移 $\delta=0.363mm/s$, 处于三价高自旋范围内,且比 $K[(C_4H_9)_4N]_4[SiFe^{III}Mo^{VI}_{11}O_{40}H_2] \cdot 7H_2O$ 中处于高自旋态 Fe^{3+} 的化学位移 ($\delta=0.339mm/s$)^[22] 略大一些,由此判断硅铁钼杂多蓝中铁为三价高自旋态,即一个电子定域在 Mo 原子上。由于硅钼酸的强氧化性, $FeCl_2$ 在与硅钼酸发生取代反应的同时会使其中钼还原而形成硅铁钼杂多蓝, Fe^{2+} 本身则被氧化为 Fe^{3+} , 故出现以上化学位移是必然的。

图 2 $K[(C_4H_9)_4N]_4[SiFeMo_{11}O_{40}H_3] \cdot nH_2O$ 的 Mössbauer 谱 (300K).Fig. 2 Mössbauer spectra of $K[(C_4H_9)_4N]_4[SiFeMo_{11}O_{40}H_3] \cdot nH_2O$ at 300K图 3 α -Keggin 结构Fig. 3 α -Keggin structure

在硅铁钼杂多蓝中, Fe 以 FeO_6 八面体存在, 十一个 Mo 也以 MoO_6 八面体存在, 这十二个八面体再与一个四面体中心杂原子基团结合, 形成了 Keggin 结构(图 3)。十一个 MoO_6 八面体与 FeO_6 有六种不同的相对位置关系。如果电子可以定域在十一个 Mo 原子上的任何一个, 则理论上硅铁钼杂多蓝的 Mössbauer 谱应具有四极分裂的六套谱组成, 总计十二个吸收峰。本文用一套双峰拟合, 拟合优度 $R=1.6$, 半峰宽 $0.8mm/s$ 。拟合优度较正常情况($R=1.0\sim 1.5$)略差。半峰宽也较大, 说明 Fe^{3+} 实际上不止一种环境, 实验谱可能是未能分开的多套谱叠加而成, 故而采用多套谱拟合将得到更满意的结果。对此作者将进一步研究。

3. 磁化率

R.I.Buckley^[6] 在关于杂多蓝电子结构的综述中分析比较了众多的研究报导, 确认杂多蓝中电子是定域的, 但通过 $Mo^V(d_{xy})-O(px)-Mo^VI(d_{xy})$ 之间桥氧的作用, Mo^V 的一个 d 电子具有一定程度的离域。具有 Lindqvist-Anderson 结构的阴离子 $[M_6O_{13}]^{3-}$ 中 d 电子离域程度较弱, 只涉及与 Mo^V 直接相连的桥氧, 而具有 Keggin 结构的单电子杂多蓝例如 $[PMo_{12}O_{40}]^{4-}$ 、 $[SiMo_{12}O_{40}H]^{4-}$ 等则不仅涉及桥氧, 而且也涉及相邻 Mo 原子, 因此具有更大程度的 d 电子离域。

离域程度的差别是由于二个共角(corner-shared)八面体之间 $\text{Mo}(d)-\text{O}(p\pi)-\text{Mo}(d)$ 的重叠, 大于二个共边(edge-shared)八面体 $\text{Mo}(d)-\text{O}(p\pi)-\text{Mo}(d)$ 的重叠, 而 $[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]^{3-}$ 等具有 Lindqvist-Anderson 结构的杂多蓝阴离子中只有共边八面体没有共角八面体。

杂多兰阴离子中的 $\text{Fe}^{\text{III}}(d)-\text{O}(p\pi)-\text{Mo}^{\text{V}}(d)$ 仍然存在 $d-p\pi$ 重叠, 这是硅铁钼杂多蓝中 Fe^{III} 与一个 Mo^{V} 通过桥氧相连的情形。这种在一个杂多阴离子中以桥氧相连的两种不同金属原子上同时具有未成对 d 电子的情况, 尚未见研究报道。

K.S.Murray⁽⁷⁾ 综述了双核桥氧 Fe^{III} 配合物。由于 $\text{Fe}(d)-\text{O}(p)-\text{Fe}(d)$ 之间形成了 $d-p\pi$ 键, 使 $\text{Fe}-\text{O}$ 键缩短, d 电子之间发生反磁性交换。因此这类配合物的一个特征是 Mössbauer 谱化学位移 δ 增加, 有效磁矩 μ_{eff} 下降。本文测定的硅铁钼杂多蓝 $\delta=0.363\text{mm/s}$, 比硅铁钼杂多酸盐 $\delta=0.339\text{mm/s}$ 的确有所增加, 表明可能存在类似于双核氧桥配合物的现象, 即在硅铁钼杂多蓝阴离子中 $\text{Fe}^{\text{III}}(d)-\text{O}(p\pi)-\text{Mo}^{\text{V}}(d)$ 之间很可能形成了 $d-p\pi$ 键。磁化率的测定肯定了这一推测。表 2 是磁化率数据。计算有效磁矩公式: $\mu_{\text{eff}} = 2.828\sqrt{X_g TM_g}$ (B.M.), 式中 T 为测定温度, M_g 为样品摩尔质量。未成对电子数 n 按 $\mu_{\text{eff}} = \sqrt{n(n+2)}$ 计算。在硅铁钼杂多酸盐中高自旋 Fe^{3+} 有 5 个未成对电子, 理论上 $\mu_{\text{eff}} = 5.9\text{B.M.}$, 实测 $\mu_{\text{eff}} = 6.0\text{B.M.}$, 可谓一致。在硅铁钼杂多蓝中, 高自旋 Fe^{3+} 有 5 个未成对电子, 总计有 6 个未成对电子, 按上式计算应为 $\mu_{\text{eff}} = 6.93\text{B.M.}$ 。实测硅铁钼杂多蓝四丁铵盐有效磁矩为 5.1B.M. , 仅相当于 4.2 个未成对电子, 与 6.93B.M. 有较大差异, 却与高自旋 Fe^{2+} 的理论磁矩 4.9B.M. 十分接近。但 Mössbauer 已证明 Fe 为高自旋 Fe^{3+} , 因此有效磁矩下降的原因既不是 Fe 以 Fe^{2+} 存在也不可能是 d 电子反磁成对, 这表明 Mo^{V} 上的 d 电子和 Fe^{III} 上的 d 电子的确发生了反磁交换, Fe 、 Mo 的 d 轨道和桥氧 p 轨道发生重叠形成了类似双核桥氧配合物中 $d-p\pi$ 键。但硅铁钼杂多蓝的化学位移只比未还原产物(硅铁钼杂多酸)略有增加, 说明轨道重叠较小。

表 2 样品磁化率数据 (278K)

Table 2 Magnetic Susceptibility Data of Sample (278K)

sample	magnetic susceptibility (c.g.s)	μ_{eff} (B.M)
$\text{K}_5[\text{SiFe}^{\text{III}}\text{Mo}^{\text{V}}\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}_{40}\text{H}_3] \cdot 20\text{H}_2\text{O}$	4.90×10^{-6}	5.2
$\text{K}[(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]_4[\text{SiFe}^{\text{III}}\text{Mo}^{\text{V}}\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}_{40}\text{H}_3] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	3.8×10^{-6}	5.1
$\text{K}_5[\text{SiFe}^{\text{III}}\text{Mo}_{11}^{\text{VI}}\text{O}_{40}\text{H}_2] \cdot 20\text{H}_2\text{O}$	6.89×10^{-6}	5.98
$\text{K}[(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]_4[\text{SiFe}^{\text{III}}\text{Mo}_{11}^{\text{VI}}\text{O}_{40}\text{H}_2] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	5.69×10^{-6}	6.07

结 论

1. 用 ^{57}Fe 同位素增丰法测定了 $\text{K}[(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]_4[\text{SiFe}^{\text{III}}\text{Mo}^{\text{V}}\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}_{40}\text{H}_3] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 的 Mössbauer 谱, 化学位移 $\delta=0.363\text{mm/s}$, $Q_s=0.621\text{mm/s}$, 表明 Fe 处于三价高自旋态。

2. 杂多蓝有 6 个未成对电子, 但实测有效磁矩为 5.1B.M. , 仅相当于 4.2 个未成对电子。通过和双核桥氧配合物类比, 推测 Fe^{III} 、 Mo^{V} 的 d 电子通过桥氧形成了微弱的 $d-p\pi$ 键, 其 d 电子之间发生了反磁性交换。Mössbauer 谱和磁化率测定肯定了这一推测。这类研究迄今尚未见文献报道。

致谢: 本工作曾得到章平、李祖纲同志帮助, 作者深表感谢。

参 考 文 献

- [1]Kenji Nomiya, Motnoki Sugaya, Makoto Miwa, *Bull. Chem. Soc. of Japan.*, **52** (10), 3107 (1979).
- [2]王占文、于志刚, 南京化工学院学报, **20**, 9 (1988).
- [3]Strickland, J.D.H., *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 862 (1952).
- [4]Lasser, E., *Talanta*, **15**, 623 (1968).
- [5]夏元复、叶纯源、张健, 穆斯堡尔效应及其应用, 原子能出版社, 北京, (1984).
- [6]Buckley, R.I., *Coord. Chem. Revs.*, **65**, 167 (1985).
- [7]Murry, K. S., *Coord. Chem. Revs.*, **12**, 1 (1974).

MÖSSBAUER SPECTRA STUDY OF HETEROPOLYANION CONTAINING IRON

II. IRON'S STATE IN HETEROPOLYMOLYBDATE BLUE CONTAINING IRON AND IT'S ANTIMAGNETISM EXCHANGE

Wang Zhanwen Yu Zhigang

(Department of Applied Chemistry, Nanjing Institute
of Chemical Technology, Nanjing 210009)

The K^+ and $[(C_4H_9)_4N]^+$ salts of heteropolymolybdate blue anion containing iron ($[SiFe^{III}Mo^V Mo_{10}^VI O_{40}H_3]^{5-}$) have been prepared. The Mössbauer spectra of the $[(C_4H_9)_4N]^+$ salt of the anion has been determined, using the method of ^{57}Fe isotopic enrichment. The IR spectra and magnetic susceptibility have also been determined. The valence and spin state of iron in the anion have been studied. The experimental results show that there may be an antimagnetism exchange between d -electrons of two different metal atoms through oxygen-bridge in $Mo-O-Fe$.

Keywords: heteropolymolybdate blue containing iron oxygen bridge
Mössbauer spectra isotopic enrichment antimagnetism exchange