

气相色谱法研究配位化合物的热稳定性

IX. $\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ —HZSM-5 和 $\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ —HY 的热分解

汪 信 忻新泉* 戴安邦

(南京大学配位化学研究所)

张毓昌

(南京大学物理系)

本文研究了草酸铁(III)负载在 HZSM-5 和 HY 沸石上的性质和热分解。草酸铁(III)在沸石表面发生离解吸附, $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 与表面的 Al 配位, 热分解时产生 β 峰。草酸铁(III)与 HZSM-5 沸石作用较弱, 在氢气中 500°C 时的还原产物为 α -Fe, 而 $\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ —HY 体系在氢气中 500°C 时除得到 α -Fe 外, 还有少量高分散的零价铁和部分难以还原的铁离子。

铁-沸石催化剂常由离子交换法或浸渍法先制备出负载型配合物, 然后经加热处理制得。采用各种手段以表征这些负载型配合物或其加热产物的工作已有不少报道^[1~7], 但很少有人研究它们的热分解过程。作者以浸渍法制备了负载型配合物 $\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ —HZSM-5 和 $\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ —HY, 并考察了这两种沸石对草酸铁(III)的性质和热分解的影响。

实 验

样品 L. R. 级 $\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 系上海试剂厂产品, 重结晶一次。NaY 和 $\text{NH}_4\text{ZSM-5}$ 沸石均系南京无机化工厂产品。HY 沸石先由 NaY 沸石用离子交换法制成 NH_4Y 沸石, 然后经热分解制得, 其 Na_2O 含量为 0.30%, $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 为 5.4; HZSM-5 沸石由硝酸溶液直接与 $\text{NH}_4\text{ZSM-5}$ 沸石交换制成, 其 Na_2O 含量为 0.02%, $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 为 30.0。 $\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ —HZSM-5 和 $\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ —HY 采用常规浸渍法制备, 铁的负载量分别为 7.8% 和 8.8%。

气相色谱的实验条件同本研究第一报^[8]; Mössbauer 谱测定用的仪器及实验条件同第四报^[9]; 红外光谱用 Perkin-Elmer 577 型红外光谱仪进行透射光谱测定, 粉末样品加 KBr 压片。

结 果 与 讨 论

$\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$, $\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ —HZSM-5 和 $\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ —HY 在氢气中的热分解曲线见图 1 (为了使图面清楚, H_2O 的流出曲线未绘出, 下同)。低于 200°C 时, 三种样品都只放出 CO_2 (α

1984 年 3 月 8 日收到。

* 通讯联系人。

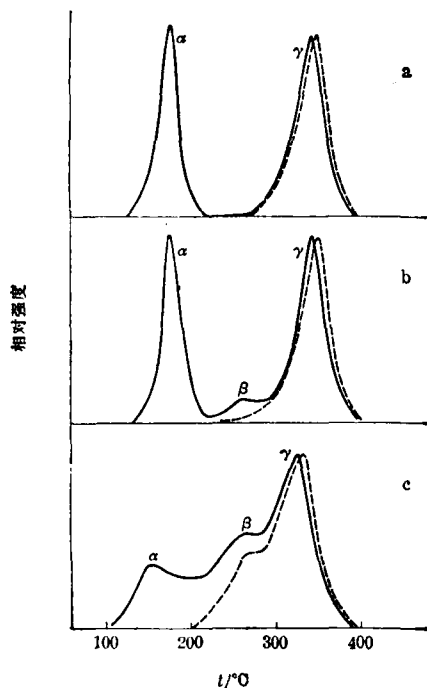


图1 $\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ (a), $\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ —HZSM-5(b) 和 $\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ —HY(c)在氮气中的热分解曲线
——为 CO_2 ; ——为 CO

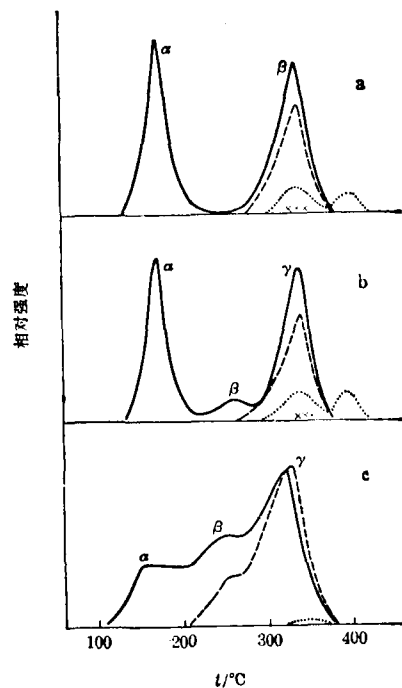


图2 $\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ (a), $\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ —HZSM-5(b) 和 $\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ —HY(c)在氢气中的热分解曲线
——为 CO_2 ; ——为 CO ; 为 CH_4 ;
x x x 为 C_2H_6

峰), $\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ —HZSM-5 与 $\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ 的 CO_2 始温基本相同 ($\sim 140^\circ\text{C}$), 但 $\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ —HY 的较低 ($\sim 110^\circ\text{C}$). 在 $220\sim 280^\circ\text{C}$ 时, $\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ 基本上不发生分解, 而 $\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ —HZSM-5 和 $\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ —HY 都放出 CO 和 CO_2 (β 峰). 前者的 β 峰较小, 后者的 β 峰面积则超过了 α 峰. 在 $280\sim 400^\circ\text{C}$ 时, 三者都放出 CO 和 CO_2 (γ 峰), 它们的峰面积大致相等. 图 2 是样品在氢气中的热分解曲线, 低于 300°C 时, 分解情况与在氮气中的无明显区别. 300°C 以上, 除放出 CO 和 CO_2 外, $\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ 和 $\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ —HZSM-5 还放出 CH_4 和少量 C_2H_6 ; 而 $\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ —HY 在 320°C 以上才放出少量 CH_4 . CH_4 和 C_2H_6 是 CO 和 CO_2 的催化加氢产物^[9]. 无论在氮气还是在氢气中, $\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ —HZSM-5 的热分解曲线与纯盐区别较小; 而 $\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ —HY 和纯盐区别较大.

电子计算机拟合的 Mössbauer 参数列于表 1. 以 $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的双峰中心作为速度的零点. $\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ —HZSM-5 的谱图与纯盐的无明显区别, 其参数 (表 1) 与纯盐 [$\delta = 0.63(\text{mm} \cdot \text{s}^{-1})$, $\Gamma = 0.26(\text{mm} \cdot \text{s}^{-1})$, $\Delta = 0.36(\text{mm} \cdot \text{s}^{-1})$]^[9] 的相当接近, 但 $\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ —HY 的 Mössbauer 谱分裂成两组, 它们的化学位移与纯盐的基本相同, 四极分裂分别为 0.58 和 1.00, 比纯盐有一定的增加, 峰宽也有所增大. 到 240°C , $\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ 和 $\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ —HZSM-5 中的大部分 $\text{Fe}(\text{III})$ 还原成 $\text{Fe}(\text{II})$, 而 $\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ —HY 中只有 $\Delta \sim 0.58$ 的 $\text{Fe}(\text{III})$ 还原成 $\text{Fe}(\text{II})$, $\Delta \sim 1.0$ 的 $\text{Fe}(\text{III})$ 基本不变 (表 1). 500°C 时, $\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ 在氢气中的固相产物为 Fe_3O_4 和 $\alpha\text{-Fe}$ ^[9]; 而 $\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ —HZSM-5 的固相产物中除 $\alpha\text{-Fe}$ 外, 未检出其他含铁产物. $\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ —HY 的固相产物比较复杂, 由 $\text{Fe}(\text{III})$, $\text{Fe}(\text{II})$ 的表面氧化物、 $\alpha\text{-Fe}$ 及少量高分散零价铁组成 (表 1).

图 3 中 1700 cm^{-1} 附近为 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 的 $\nu_{\text{C}=\text{O}}$; 1400 cm^{-1} 附近为 $\nu_{\text{C}-\text{O}} + \nu_{\text{C}-\text{O}}(\text{s})$. 通过比较可

表1 各样品的室温 Mössbauer 参数(δ , Γ 和 Δ 的单位: $\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$)

样 品	加热温度($^{\circ}\text{C}$)	化学位移 δ	线宽 Γ	四极分裂 Δ	面积(%)	标 识
$\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ — HZSM-5	25*	0.65	0.27	0.40	100	Fe(III)
	240	0.61	0.76	0.92	28.0	Fe(III)
		1.49	0.36	2.28	72.0	Fe(II)
	500	0.26	0.32	0.00	100	$\alpha\text{-Fe}$
$\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ —HY	25*	0.63	0.42	1.00	47.9	Fe(III)
		0.63	0.33	0.58	52.1	Fe(III)
	240	0.69	0.54	1.09	55.1	Fe(III)
		0.70	0.21	0.57	8.6	Fe(III)
		1.45	0.75	2.23	36.3	Fe(II)
	500	0.75	1.03	0.97	46.4	Fe(III)
		1.28	0.71	2.13	29.1	Fe(II)
		0.26	0.32	0.00	23.3	$\alpha\text{-Fe}$
		0.26	0.56	0.00	1.2	Fe(0)

* 未分解。

知, $\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ —HZSM-5 在 $1300\sim 1800\text{ cm}^{-1}$ 的谱图与 $\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ 及 $\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ — SiO_2 的较接近, $\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ —HY 的谱图则和 $\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ — Al_2O_3 的类似。

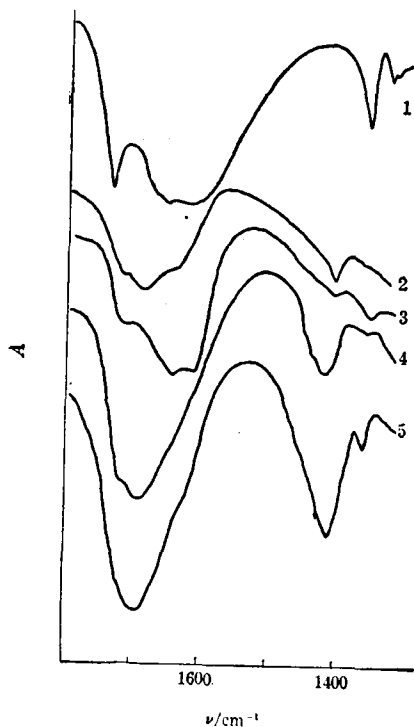
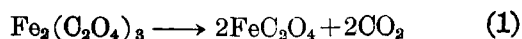


图3 $\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (1), $\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ — SiO_2 (2), $\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ —HZSM-5 (3), $\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ —HY(4), $\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ — Al_2O_3 (5)的红外光谱

$\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ —HY 体系 $\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ —HY 热分解的第一阶段(α 峰)仅放出 CO_2 , 240°C 固相产物中出现 FeC_2O_4 , 这一阶段的热分解情况与纯盐的类似^[9]:



但该体系放出的 CO_2 和生成的 FeC_2O_4 明显地少于纯盐(表1, 图1), 说明有一部分 $\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ 与 HY 沸石的作用较弱。

从未分解的 $\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ —HY 的 Mössbauer 谱看, 该体系有两种不同四极分裂的 Fe(III) . 四极分裂的大小决定于原子核处对角化电场梯度张量的主要分量 V_{zz} , 而 V_{zz} 为^[10]

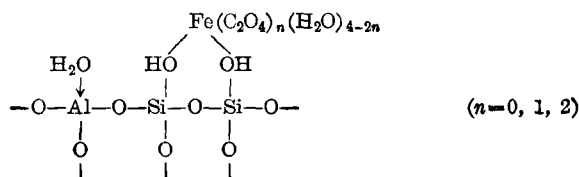
$$V_{zz} = (1 - \gamma_{\infty})(V_{zz})_L + (1 - R)(V_{zz})_{\text{val}} \quad (2)$$

式中 γ_{∞} 和 R 分别是 Sternheimer 反屏蔽因子和屏蔽因子, $(V_{zz})_{\text{val}}$ 为价电子非球形分布的影响, 对于高自旋的 Fe(III) , d 电子在各轨道上的布居均等, 此项贡献为零, 因此 V_{zz} 仅仅是配体或点阵中非球形分布 $(V_{zz})_L$ 的贡献:

$$V_{zz} = (1 - \gamma_{\infty})(V_{zz})_L \quad (3)$$

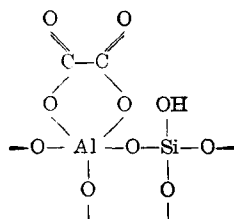
从表 1 中可以看出, 未分解的 $\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3\text{—HY}$ 中一类 Fe(III) 的四极分裂 ($\Delta \sim 0.58$) 与纯盐的 ($\Delta \sim 0.36$) 相比, 略有增加, 可以认为 HY 沸石的表面基团作为非近邻对 Fe(III) 的作用, 引起 $(V_{zz})_L$ 较小的变化, 使 Δ 略为变大. 比较未分解样品和 240°C 时的固相产物的 Mössbauer 参数 (表 1) 可知, $\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3\text{—HY}$ 热分解的第一阶段中确实是 $\Delta \sim 0.58$ 的 Fe(III) 还原成 Fe(II) .

未分解的 $\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3\text{—HY}$ 中另一类 Fe(III) 的四极分裂很大 ($\Delta \sim 1.00$), 这是由于 HY 沸石表面羟基与 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 竞争对 Fe(III) 的配位, 发生离解吸附, 形成表面配合物:

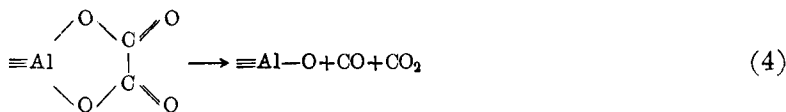


这种 Fe(III) 处于对称性很低的化学环境, 因而有较大的四极分裂值. 从 240°C 固相产物的 Mössbauer 谱可以看出, $\Delta \sim 1.0$ 的 Fe(III) 基本上保持原状. 由于 HY 沸石表面的直接作用, 这类 Fe(III) 较为稳定.

$\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3\text{—HY}$ 热分解的第二阶段同时放出 CO 和 CO_2 (β 峰), 而纯盐则无此峰, 这与草酸配合物在 Al_2O_3 上的情况类似^[11,12]. 在浸渍过程中, 从 Fe(III) 解离的 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 能取代沸石表面铝上的配位水, 形成表面配合物:

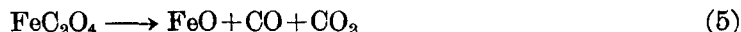


$\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3\text{—HY}$ 与 $\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3\text{—Al}_2\text{O}_3$ 在 $1300 \sim 1800 \text{ cm}^{-1}$ 处的相似性 (图 3) 提供了 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 与 HY 沸石表面铝直接作用的证据. β 峰实质上代表上述表面配合物的热分解:



与此类似, Duncan 等^[13] 根据红外光谱和核磁共振谱证明甲酸在 Y 型沸石上也直接同铝配位.

300°C 以上的 γ 峰 (图 1c), 是表面上 FeC_2O_4 的热分解, 这与纯盐的情况类似:



氢气中 500°C 时的固相产物中除有 $\alpha\text{—Fe}$ 和少量高分散的 Fe(0) 外, 绝大部分铁以 Fe(III) 和 Fe(II) 的表面氧化物存在. Fe(II) 的四极分裂很大 ($\Delta \sim 2.13$), 说明这种 Fe(II) 处于对称性很低的化学环境中, 呈高分散状态, 因为大颗粒的 FeO 具有 NaCl 结构, 四极分裂很小. Fe(III) 的 Mössbauer 谱只显示超顺磁谱, 因而这种 Fe(III) 的表面氧化物处于超顺磁的微晶状态. 正是由于大部分铁离子难以还原成金属, $\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3\text{—HY}$ 体系在氢气中热分解时 CH_4 的生成量远小于纯盐 (图 2e).

Fe₂(C₂O₄)₃—HZSM-5 体系 Fe₂(C₂O₄)₃—HZSM-5 热分解曲线与纯盐的主要区别在于前者出现了 β 峰(图 1b, 图 2b)。尽管从红外光谱未发现 C₂O₄²⁻ 与 HZSM-5 沸石表面铝发生直接作用, 从 Mössbauer 谱也没有发现 Fe₂(C₂O₄)₃—HZSM-5 中有离解吸附现象, 但根据热分解曲线中的 β 峰可以看出, Fe₂(C₂O₄)₃ 在 HZSM-5 沸石表面同样能发生离解吸附现象。这是气相色谱法的独到之处。

在氢气中, 500°C 时草酸铁(III)的固相产物为 α -Fe 和 Fe₃O₄, 但 Fe₂(C₂O₄)₃—HZSM-5 在此条件下仅生成 α -Fe, 草酸铁(III)在其他载体上分解时亦不产生 Fe₃O₄^[11]。载体如何阻止 Fe₃O₄ 的形成, 尚有待于进一步研究。

除上述两点外, Fe₂(C₂O₄)₃—HZSM-5 和纯盐的热分解情况类似。

参 考 文 献

- [1] Delgass, W. N.; Garten, R. L.; Boudart, M., *J. Phys. Chem.*, **1969**, *73*, 2970.
- [2] Garten, R. L.; Delgass, W. N.; Boudart, M., *J. Catal.*, **1970**, *18*, 90.
- [3] Chang, C. D.; Lang, W. H.; Silvestri, A. J., *J. Catal.*, **1970**, *56*, 268.
- [4] Caesar, P. D.; Brennan, J. A.; Garwood, W. E.; Ciric, J., *J. Catal.*, **1979**, *56*, 274.
- [5] Lunsford, J. H.; *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, **1975**, *12*, 131.
- [6] Quayle, W. H.; Peeters, G.; De Roy, G. L.; Vansant, E. F.; Lunsford J. H., *Inorg. Chem.*, **1982**, *21*, 2226.
- [7] Scherzer, J.; Fort, D., *J. Catal.*, **1981**, *71*, 111.
- [8] 忻新泉, 汪信, 张雪琴, 戴安邦, *化学学报*, **1982**, *12*, 1111.
- [9] 汪信, 吴沛成, 忻新泉, 戴安邦, 张毓昌, *分子科学与化学研究*, **1983**, *3*, 39.
- [10] Gonser, U. (ed.), *"Mössbauer Spectroscopy"*, Springer, Berlin, **1975**, p. 45.
- [11] 吴沛成, 忻新泉, 戴安邦, 张毓昌, *催化学报*, **1984**, *1*, 38.
- [12] 汪信, 忻新泉, 戴安邦, *高等学校化学学报*, **1984**, *2*, 141.
- [13] Duncan, T. M.; Vaughan, R. W., *J. Catal.*, **1981**, *67*, 49.

STUDIES ON THERMAL STABILITIES OF COORDINATION COMPOUNDS BY GAS CHROMATOGRAPHY

IX. THERMAL DECOMPOSITION OF $\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ —HZSM-5 AND $\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ —HY

WANG XIN XIN XIN-QUAN* DAI AN-BANG
(*Coordination Chemistry Research Institute, Nanjing University*)

ZHANG YU-CHANG
(*Physics Department, Nanjing University*)

ABSTRACT

Some properties and thermal decomposition of Fe(III) oxalate supported on HZSM-5 and HY zeolites have been studied by GC, IR and Mössbauer spectral methods. According to the results of the GC experiments, thermal decomposition of the unsupported Fe(III) oxalate took place in two steps as indicated by peak α (giving CO_2) and peak γ (yielding CO and CO_2), but Fe(III) oxalate supported on zeolites gave additional peak β (producing CO and CO_2) as a result of the interaction between $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ and Al^{3+} .

The Mössbauer parameters of $\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ —HZSM-5 system were similar to those of $\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, indicating that the effect of HZSM-5 was fairly weak. However, the spectrum of $\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ —HY consisted of two doublets, one had a smaller Δ and another a larger Δ . For part of Fe(III), there could be no direct interaction between the metal and the support, giving a smaller Δ , but for the other part of Fe(III), the larger Δ might be due to the coordination of Fe(III) on the surface of the support during impregnation.

At 240°C most of Fe(III) of $\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ —HZSM-5 was reduced, yielding CO_2 and FeC_2O_4 . However for $\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ —HY, as much as 64% Fe(III) could not be reduced at the same temperature. At 500°C $\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ —HZSM-5 produced α -Fe in hydrogen, but for $\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ —HY, the decomposition products consisted of surface Fe(III) and Fe(II) oxides, α -Fe and highly dispersed Fe(0). It confirmed the fact that the interaction between iron cations and the surface of HY zeolite led to dispersion of the decomposition products on the support and made part of iron cations difficult to be reduced.