

固相配位化学反应研究

L X X I I I 等温电导法研究醋酸锰和草酸的室温固相化学反应

*

雷立旭 景 苏 傅 岩** 忻新泉*

(南京大学化学系, 配位化学国家重点实验室, 南京 210093)

周衡南

(南京大学物理系, 南京 210093)

本文利用等温电导法考察了醋酸锰和草酸的室温固相配位化学反应的制样方法对实验结果的影响, 并获得了该反应的动力学参量。

关键词: 等温电导法 醋酸锰 草酸 固相反应 动力学

固相反应速度与反应物晶体结构、晶体缺陷、温度、反应物界面接触、离子和电子迁移速度等因素有关。对固相反应动力学的研究是探讨固相反应机理和反应速度的一个重要方面。

电导是由电子或离子的远程迁移产生的。用电导法研究非等温固相反应和热分解已有许多工作^[1-4]。近年来, 本实验室对室温或近室温固相配位化学反应进行了广泛的研究^[5-8]。本文报道我们使用等温电导法对固相化学反应动力学研究中的制样方法对实验结果的影响。

实 验 部 分

一. 试剂

所用试剂均为分析纯, 使用前研磨过 140-200 目筛。无水醋酸锰和草酸根据其含水化合物的 DTA 所显示的脱水温度, 在 130℃ 恒温干燥箱中脱水 12 小时制得。

二. 仪器

球磨机为南京大学仪器厂生产的卫星式球磨机。反应体系的电导变化采用改装的 DDS-11A 型电导仪测定, 测量范围 $0.1-10^{-12} \text{ S} \cdot \text{cm}$, 实验中使用的电导池装置见图 1。XRD 谱由日本理学 D/MAX-RB 型 X 射线衍射仪测定。C、H 含量由美国产 PE-240C 型自动元素分析仪测定, Mn 含量以铬黑 T 为指示剂, 用标准 EDTA 溶液直接测定。DSC 采用法国 Sataram 公司生产的 Micro-DSC 量热计测得, Al_2O_3 为参比。

三. 实验方法

本文研究了两个反应体系: (a) $\text{Mn}(\text{OAc})_2 + \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和 (b) $\text{Mn}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

* 收稿日期: 1995-04-12。

国家自然科学基金资助项目。

* 通讯联系人。

** 现在南京铁道医学院基础部。

第一作者: 雷立旭, 男, 30 岁, 讲师, 现在东南大学化学化工系任教, 目前研究固相配位化学。

+ $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 。其方法如下:

合成反应: 按 1 : 1 摩尔比准确称取二反应物, 研磨混合均匀后转移至称量瓶中, 置于 40 的恒温器中, 按一定的时间间隔称重。待恒重以后 (约需 12 小时), 将样品用无水乙醇洗涤三次, 无水乙醚洗涤一次, 置于空气中干燥后进行分析。

电导法研究反应动力学: 将两反应物以 1 : 1 摩尔比准确称取, 在玛瑙研钵或球磨机中研磨混合均匀后, 迅速转移到样品管中, 按图 1 装好电导池, 在一定温度下监测反应体系的电导变化。在本体系中, 随着固相反应的进行, 反应体系的电导增加, 这是由于反应生成的醋酸所引起的。图 2 是一张典型的电导曲线。

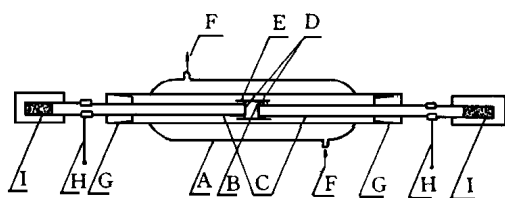


图 1 电导池装置图

Fig 1 Apparatus of electric conductivity cell

- A. casing pipe B. sample C. copper stick D. platinum film E. sample pipe
F. water at constant temperature
G. rubber plug H. clip and wire I. spring

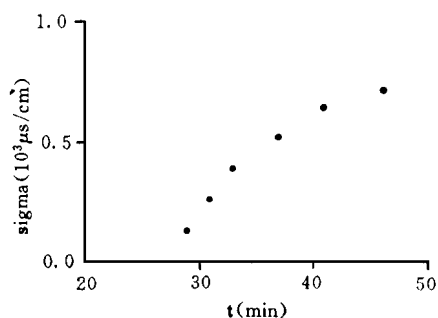


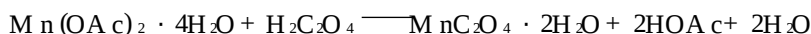
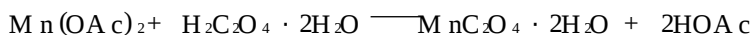
图 2 一张典型的电导~时间曲线

Fig 2 A typical conductivity~time curve

为了选择好的实验条件, 我们研究了研磨混合方法对实验结果的影响。表 1-3 给出了这个结果; 表 4 和表 5 列出了根据该结果选择的方法得到的不同温度下两个反应的反应速率常数。

结 果 与 讨 论

反应产物的元素分析结果表明, 产物为 $\text{Mn}(\text{C}_2\text{O}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。计算值 C: 13.41, H: 2.24, Mn: 30.73; 实验值: C: 13.16, H: 2.06, Mn: 30.44。产物的 XRD 谱、IR 谱均与液相合成的产物相同。因此, 反应方程式为:



我们使用监测恒温反应过程中混合物的电导的方法研究了反应的动力学。实验发现, 反应混合物的电导随着时间的推移而增大。这与反应中产生醋酸是一致的。使用下式进行计算各不同时间 t 时的反应转化率 α

$$\alpha = (\sigma - \sigma_0) / (\sigma_{\text{max}} - \sigma_0)$$

式中 σ_0 为反应开始时的电导值, σ_{max} 为反应结束时的电导值, σ 为反应任意时刻的电导值。将计算得到的一定温度下的反应的 σ 和 t 代入 15 个固相反应动力学方程式, 用标准的最小二乘法^[9]选择符合最好的动力学方程并求得固相反应的速率常数。两个反应体系均符合 R3 模型:

$$1 - (1 - \alpha)^{1/3} = k t$$

由于固相化学反应与样品的历史和反应物混合方式等有关, 因此如何控制实验中的一些因素以获得可靠的研究结果是重要的。我们以 $\text{Mn}(\text{OAc})_2$ 和 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的反应为例进行了制样方法对反应动力学影响的研究。这包括重复性、研磨时间和研磨时球磨机转速对反应速度的影响研究。研磨时外界温度控制在 20 ± 2 。由于颗粒大小对反应速度有影响, 所以控制样品颗粒度在 140-200 目之间, 实验所用样品为刚刚磨细至颗粒度范围内的样品。

将按 1:1 摩尔比准确称取的二反应物在转速为 175 转/分的条件下在球磨机中研磨不同的时间, 然后转移到电导池中测量 50 的电导值, 测量它对反应的影响, 结果列于表 1。从表中可以看出, 研磨时间对反应速率和诱导期的影响在时间较短时比较大, 而在时间大于 10 分钟后影响较小。

表 1 研磨时间的影响

Table 1 Influence of Grinding Time

grinding time /min	2	5	10	15	20
inducing time /min	50	26	20	15	10
$k / 10^{-2} \text{min}^{-1}$	0.60	2.04	5.14	6.19	6.87

同样研究了不同转速下对反应速率常数的影响, 研磨时间为 10 分钟。结果列于表 2。从表中可以看出, 转速的增加在低于 175 转/分时对反应速率的影响较大, 其后逐渐减小。

表 2 研磨转速对速率的影响

Table 2 Influence of Rotating Speed

R. S	125	150	175	225	250
$k / 10^{-2} \text{min}^{-1}$	1.14	1.43	5.14	5.90	6.40

根据上述实验结果, 我们使用了研磨时间 10 分钟, 球磨机转速 175 转/分的条件进行了反应动力学研究, 在 50 下进行的 5 次重复实验结果见表 3。其相对平均偏差为 0.036, 均方根偏差为 0.046, 故重复性好。这说明方法是可靠的。

表 3 重复性实验结果

Table 3 Results of Repeatability

exp. No.	1	2	3	4	5
$k / 10^{-2} \text{min}^{-1}$	5.14	5.20	5.10	5.18	5.21

同法获得了其他反应温度下的反应速率常数, 并根据 Arrhenius 公式计算了反应的活化能 E_a (表 4, 5)。

表 4 $\text{Mn}(\text{OAc})_2 + \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 反应的动力学参数Table 4 Kinetic Parameters of Reaction between $\text{Mn}(\text{OAc})_2$ and $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

T/	30	35	40	45	50
$k / 10^{-2} \text{min}^{-1}$	1.95	2.93	4.06	5.07	5.14
$E_a / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	40.73				

表 5 $\text{Mn}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 反应速率常数

Table 4 Kinetic Parameters of Reaction between $\text{Mn}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ and $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$

T /	30	40	50
$k / 10^{-2} \text{ min}^{-1}$	1.76	2.89	7.29
$E_a / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	63.95		

从表中可以看出, 两个反应体系的活化能都不高, 故可在近室温条件下进行。

参 考 文 献

[1] Haber, J. , *J. Solid State Chem.* , **35**, 22(1980).
[2] Kozkowska, I O. , *J. Solid State Chem.* , **31**, 1(1979).
[3] Nikumbh, A. K et al , *Thermochim. Acta*, (a) **159**, 109(1990); (b) **186**, 217(1991).
[4] Deyrieux et al , *Bull Soc Chim. France*, 25(1979).
[5] Xin Xinquan, Zheng Liming, *J. Solid State Chem.* , **106**, 451(1993).
[6] Lang Jianping, Xin Xinquan, *J. Solid State Chem.* , **108**, 118(1994).
[7] 侯红卫, 郎建平, 李纪国, 忻新泉, *无机化学学报*, **10**, 218(1994).
[8] Shi, S , Ji, W. , Tang, S H. , Xin, X. , *J. Am. Chem. Soc* , **116**, 3615(1980).
[9] Brown, M. E. , Philippotts, C. A. R. , *J. Chem. Educ* , **55**, 556(1978).

STUDIES ON SOLID STATE REACTIONS OF COORDINATION COMPOUNDS
L X X III KINETICS OF REACTIONS BETWEEN
MANGANESE ACETATE AND OXALIC ACID AT ROOM TEMPERATURE

Lei Lixu Jing Su Fu Yan Xin Xinquan

(State Key Laboratory of Coordination Chemistry, Nanjing University, Nanjing 210093)

Zhou Hengnan

(Department of Physics, Nanjing University, Nanjing 210093)

Reactions between manganese acetate and oxalic acid (both hydrate and anhydrate) in the solid state have been used to investigate effects of sampling method to the kinetic studies. Their kinetic parameters have been determined by measurements of isothermal electric conductivity.

Keywords: isothermal electric conductivity manganese acetate oxalic acid
solid state reaction kinetics