

研究简报

0614.711

活性氧化锰的制备及表征

曹 阳 丁龙福 祁 欣 任 伟** 钱文虎**

(南京大学化学化工学院化工系, 南京 210093)

采用不同方法制备了五种活性氧化锰, 并对它们进行了苯六酚氧化实验、锰氧分析、粉末 XRD 分析和差热-热重分析, 测定了比表面积, 指出组成与结构以及比表面积是影响活性氧化锰氧化活性的主要因素, 为活性氧化锰的选择与使用提供了依据。

关键词: 活性氧化锰 氧化活性 组成 结构 比表面积

活性氧化锰是指氧化活性高于 β - MnO_2 的锰氧化物, 其氧锰比值 x 在 1.5 和 2.0 之间。作为一种高活性的氧化剂, 它们在有机和生物化学中得到了广泛的应用^[1,2], 但对影响活性氧化锰氧化活性的因素, 至今未见过较全面的报道, 对活性氧化锰的选择与使用, 还处于较为盲目的阶段, 因而试图通过所制备样品进行的表征探讨影响它们氧化活性的因素, 为活性氧化锰的选择与使用提供依据。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

制备用试剂均为化学纯, 检测用试剂均为分析纯, 苯六酚为参考文献^[3]自制。Shimadzu XD-3A 型 X 射线衍射仪, 铁靶, 锰滤波片, 扫描范围 $100^\circ \sim 10^\circ$; SDT 2960 型差热-热重联用仪, N_2 气氛, 温度范围 $20^\circ\text{C} \sim 1000^\circ\text{C}$; Micromeritics ASAP-2000 型比表面测试仪; pH S-10A 数字酸度/离子计。

1.2 样品的制备

按文献^[4-7]共制备了五种活性氧化锰样品, 其中: 样品(I)由高锰酸钾和硫酸锰在酸性条件下制备^[4], 样品(II)由高锰酸钾和硫酸锰在碱性条件下制备^[5], 样品(III)由过硫酸铵与乙酸锰制备^[6], 样品(IV)由碳酸锰在 250°C 和空气流通的情况下灼烧 18 小时得到, 样品(V)由样品(IV)经 15% 硝酸酸化后洗至 $\text{pH} \geq 5$, 再于 $220\text{--}250^\circ\text{C}$ 下烘干而得^[7], 用作参比的 β - MnO_2 为市售品。

1.3 氧化苯六酚实验^[1]

在 100 ml 烧杯中, 将 150 mg 苯六酚溶于 50 ml 1 mol/l 的盐酸中, 在相同温度和搅拌速度

收稿日期: 1997-10-27。 收修改稿日期: 1997-12-31。

* 通讯联系人。

** 现分别在中国化工进出口公司和金陵化工厂工作。

第一作者: 曹 阳, 男, 26 岁, 硕士; 研究方向: 精细化学品。

下,加入0.50 g 氧化锰样品,记录从开始加样到溶液重新澄清透明所用的时间。

1.4 锰氧分析

按文献^[8]提供的方法进行锰氧分析,结果按下式计算:

$$\text{Mn}\% = 0.2198 \times (a' - 0.25a) / m \times 100$$

$$x = 0.625 \times (b - a) / (a' - 0.25a) + 1$$

$$\text{MnO}_x\% = \text{Mn}\% \times (1 + 0.2912x)$$

其中 c 为 KMnO_4 标准溶液的浓度, m 为试样质量,其余符号意义与文献^[8]相同。

2 结果和讨论

2.1 氧化苯六酚的时间

表1列出了各样品氧化苯六酚的平均时间,它可以用来定性表征氧化锰的氧化活性。结果显示五种样品氧化苯六酚的时间均少于 $\beta\text{-MnO}_2$,它们比 $\beta\text{-MnO}_2$ 有着较高的氧化活性,不同制备方法所得的活性氧化锰的氧化活性也有明显的差别。

表1 氧化苯六酚的时间

Table 1 Times of Oxidizing Benzenehexol

sample	I	II	III	IV	V	$\beta\text{-MnO}_2$
time(min)	3.8	8.7	6.5	14.5	16.5	64
sequence	1	3	2	4	5	6

为了研究不同制备方法所得的活性氧化锰具有不同氧化活性的原因,我们对其进行了测试,以期能初步探明影响氧化活性的因素。

2.2 组成与结构的表征

为了搞清不同方法制备所得样品的组成与结构,我们分别对样品(I)-(V)以及 $\beta\text{-MnO}_2$ 进行了锰氧分析,粉末 XRD 分析,DTA-TGA 分析,结果分别见表2、图1和图2。其中样品(I)和(II)的粉末 XRD 图上无任何衍射峰,故其图略。 $\beta\text{-MnO}_2$ 的粉末 XRD 图与标准图谱完全一样,样品(IV)和(V)的粉末 XRD 图与 $\text{MnO}_{1.88}$ 相同,样品(IV)的化学分析为氧锰比1.80,这可能是由于与空气中的氧反应不充分,导致其 x 值低于1.88,样品(V)的化学分析为氧锰比1.90,这可能是因为硝酸具有强酸性和强氧化性,导致其 x 值高于1.88。

表2 锰氧分析

Table 2 Analyses of Manganese and Oxygen

sample	I	II	III	IV	V	$\beta\text{-MnO}_2$
Mn%	53.10	44.28	59.11	59.25	60.50	62.99
x	1.94	2.00	1.96	1.80	1.90	2.00
$\text{MnO}_x\%$	83.10	70.60	92.85	90.31	94.03	99.90

我们仅以样品(Ⅲ)为例来说明确定该物质组成和结构的过程。从样品(Ⅲ)的锰氧分析的结果可知,该样品含92.85%的 $\text{MnO}_{1.96}$ 。从它的粉末XRD图经定性相分析可知,该样品含有 $(\text{NH}_3)_2\text{Mn}_8\text{O}_{16}$ 和 $\text{MnO}_{1.88}$ 两种物相;从它的DTA-TGA图可知,该样品在180℃以前有两个吸热峰,对应失重达7.8%,从这些信息,我们可以认为样品(Ⅲ)的化学式是 $(\text{NH}_3)_2\text{Mn}_8\text{O}_{16} \cdot 4\text{MnO}_{1.88} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 。用同样方法我们可以得出样品(Ⅰ)-(Ⅴ)的化学式,结果见表3。

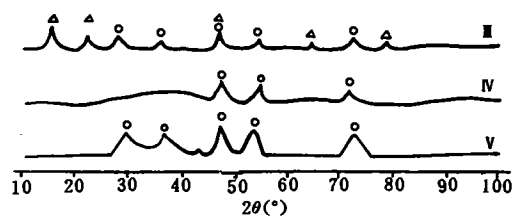


图1 样品的XRD图谱

Fig. 1 XRD spectras of sample (Ⅲ)~(Ⅴ)

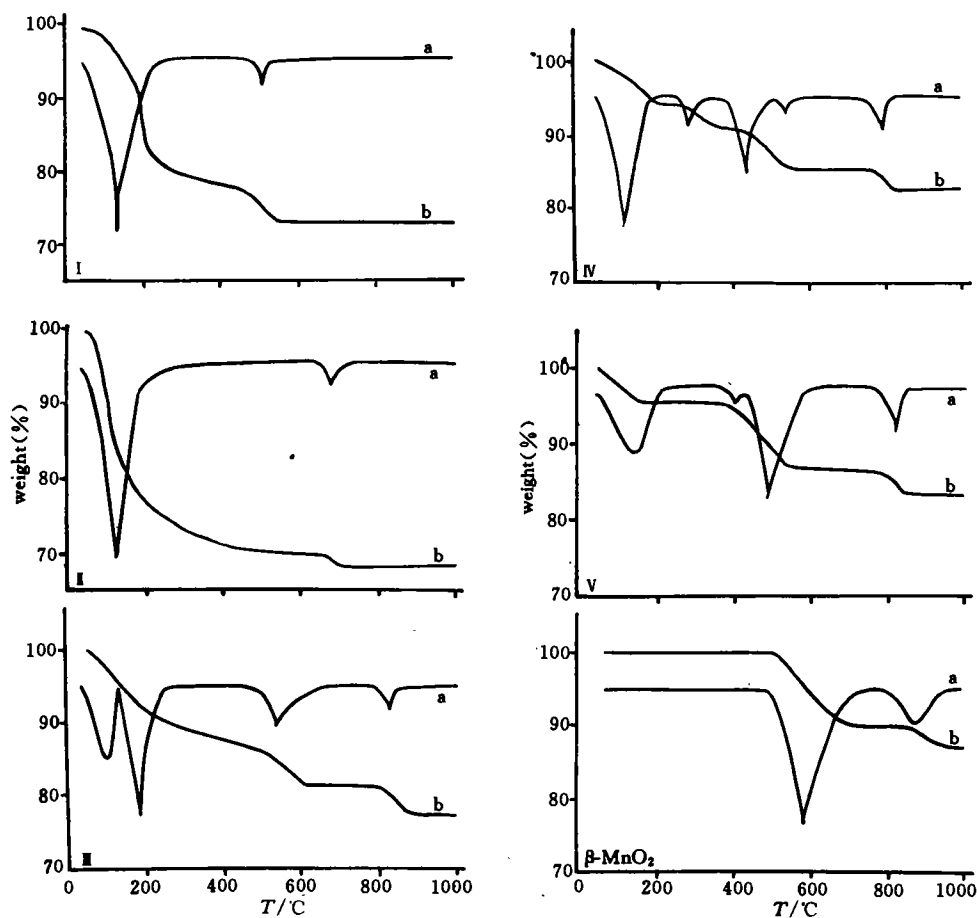
△: $(\text{NH}_3)_2\text{Mn}_8\text{O}_{16}$; ○: $\text{MnO}_{1.88}$ 

图2 样品的DTA-TGA曲线

Fig. 2 DTA-TGA curves of sample (Ⅰ)-(Ⅴ) and $\beta\text{-MnO}_2$

a: DTA curve b: TGA curve

表3 样品的化学式

Table 3 Chemical Formulas Samples (I)~(V)

sample	I	II	III	IV	V
chemical formula	$\text{MnO}_{1.94} \cdot \text{H}_2\text{O}$	$\text{MnO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$(\text{NH}_3)_2\text{Mn}_8\text{O}_{16} \cdot 4\text{MnO}_{1.88} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	$\text{MnO}_{1.80} \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$	$\text{MnO}_{1.90} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

2.3 影响氧化活性因素

表4是各样品在不同温度下的热分解反应数据。实测的失重值与计算值基本符合,表明表3中对各样品化学式的推导是正确的。

从表4可以发现,除样品(II)外,各样品失氧生成 Mn_2O_3 和 Mn_3O_4 的温度顺序是 $\text{I} < \text{III} < \text{IV} < \text{V} < \beta\text{-MnO}_2$ 生成 Mn_2O_3 的温度反映了各样品失氧的难易程度。失氧的温度越低,表明样品越容易释放出氧,氧化活性也就越高,从而得出各样品氧化活性的顺序是 $\text{I} > \text{III} > \text{IV} > \text{V} > \beta\text{-MnO}_2$ 。这与苯六酚氧化实验所得出的结论是一致的。

表4 样品的热分解反应数据

Table 4 Datas of the Decomposition Reactions of Samples

sample	thermolysis process	temp. ($^{\circ}\text{C}$)	total mass loss (%)	
			found	calcd
I	$\text{MnO}_{1.94}\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{MnO}_{1.94}^*$	210	17.5	17.3
	$\text{MnO}_{1.94} \rightarrow \text{Mn}_2\text{O}_3^*$	510	24.2	24.1
	$\text{Mn}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Mn}_3\text{O}_4$	570	26.7	26.6
II	$\text{MnO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{MnO}_2$	660	29.3	29.3
III	$(\text{NH}_3)_2\text{Mn}_8\text{O}_{16} \cdot 4\text{MnO}_{1.88} \cdot 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{MnO}_{1.96}^*$	180	7.8	7.8
	$\text{MnO}_{1.96} \rightarrow \text{Mn}_2\text{O}_3^*$	525	15.6	15.7
	$\text{Mn}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Mn}_3\text{O}_4$	590	18.6	18.5
IV	$\text{MnO}_{1.80} \cdot 0.5\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{MnO}_{1.80}^*$	460	9.7	9.7
	$\text{MnO}_{1.80} \rightarrow \text{Mn}_2\text{O}_3$	565	14.6	14.9
	$\text{Mn}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Mn}_3\text{O}_4$	810	17.5	17.7
V	$\text{MnO}_{1.90} \cdot 0.3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{MnO}_{1.90}^*$	435	6.1	6.0
	$\text{MnO}_{1.80} \rightarrow \text{Mn}_2\text{O}_3$	590	13.1	13.0
	$\text{Mn}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Mn}_3\text{O}_4$	840	16.0	16.0
$\beta\text{-MnO}_2$	$\text{MnO}_2 \rightarrow \text{Mn}_2\text{O}_3$	710	9.4	9.2
	$\text{Mn}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Mn}_3\text{O}_4$	940	12.	12.3

* unstable thermolytic products, which lose oxygen rapidly when yield

考虑到活性氧化锰参加的多数是非均相氧化反应,因而比表面积也应是影响氧化活性的因素之一,表5列出了各样品 BET 比表面积的测定结果

表5 BET 比表面积测定

Table 5 Determination of BET Sepecific Surface Areas

sample	I	II	III	IV	V	$\beta\text{-MnO}_2$
BET area(m^2/g)	131.29	44.62	60.60	109.80	60.49	$<2.0^*$

* Specific surface area of $\beta\text{-MnO}_2$ is below the instrument low limit, which is $2.0 \text{ m}^2/\text{g}$

样品(I)和(II)的氧化活性都很高,这与它们均为非晶结构有关,样品(I)的比表面积远大于样品(II)的比表面积,从热分析图上也可看出样品(II)失水与失氧的温度远高于样品(I),因而样品(I)的氧化活性大于样品(II)。

样品(III)~(V)均含有 $\text{MnO}_{1.88}$ 物相,样品(III)与样品(II)、(IV)、(V)相比,除比表面积因素有关外, $(\text{NH}_3)_2\text{MnO}_8\text{O}_{16}$ 物相可能是其具有较高氧化活性的重要原因。由于灼烧碳酸锰的过程中有大量的二氧化碳逸出,破坏了碳酸锰原有的晶体结构并使得样品(IV)具有较大的比表面积。样品(V)是由样品(IV)经酸洗而制得的,比表面积的大幅度减少是其氧化活性降低的主要原因,从粉末 XRD 图上还可看出,样品(V)的结晶度略大于样品(IV),这也可能是导致其氧化活性降低的另一原因。

$\beta\text{-MnO}_2$ 具有完整的晶体结构和极低的比表面积,它的氧化性最低。

从以上分析可以看出,组成与结构的是影响各样品氧化活性最重要的因素。在组成与结构相同或相似的情况下,比表面积大的样品氧化活性高。

参 考 文 献

- [1] Fatiadi, A. J. *Synthesis*, 1976, 65, 133.
- [2] Meth-Cohn, O.; Suschitzky, H. *Chem. and Ind.*, 1969, 443.
- [3] Fatiadi, A. J.; Sager, W. F. *Org. Synth.*, 1962, 42, 66, 90.
- [4] Attenburrow, J. H.; Johnson, A. W. et al. *J. Chem. Soc.*, 1953, 2189.
- [5] Attenburrow, J. H.; Johnson, A. W. et al. *J. Chem. Soc.*, 1952, 1094.
- [6] Gritter, R. J.; Wallace, T. J. *J. Org. Chem.*, 1959, 24, 1051.
- [7] Harfenist, M.; Bavley, A.; Lazier, W. A. *J. Org. Chem.*, 1954, 19, 1608.
- [8] Kordesch, K. V. *Batteries*, Vol. 1, JEC Press: Cleveland, 1974, 488.

PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF ACTIVE MANGANESE OXIDES

Cao Yang Ding Longfu Qi Xin Ren Wei Qian Wenhua

(Institute of Chemistry and Chemical Engineering, Nanjing University, Nanjing 210093)

Five kinds of active manganese oxides were prepared with different methods. The benzenehexol-oxidizing experiments were done to them. It appeared that different samples have different oxidizing activities. The manganese-oxygen analyses were also done. Their X-ray powder diffraction spectras, specific surface areas and DTA-TGA curves were determined. All the results were compared with $\beta\text{-MnO}_2$. This paper pointed out that composition, structure and specific surface area are the three factors that affect the oxidizing activity of manganese oxides. It provides some theoretical and practical foundation for the selectivity and utility of active manganese oxides.

Keywords: active manganese oxide oxidizing activity composition structure
specific surface area