

文章编号: 1005—8893 (2002) 04—0044—03

醋酸锰与草酸的低热固相反应机理研究^{*}

景 苏¹, 张 跃²

(1. 南京工业大学 理学院, 江苏 南京 210009; 2 江苏石油化工学院)

摘要: 研究了醋酸锰与草酸的低热固相反应, 利用 XRD 对反应机理进行了探索, 得出在此反应体系中, 反应是 4 个步骤 (扩散、反应、成核、生长) 中速度较慢的步骤, 因此反应是速度控制步骤。

关键词: 醋酸锰; 草酸; 低热固相反应; X 射线粉末衍射; 反应机理

中图分类号: O 782⁺. 9

文献标识码: A

低热固相化学反应作为固相反应的一个分支, 近十年来已有了很大的发展, 利用低热固相合成法已合成了 200 多个化合物, 其中有许多液相合成法无法得到的结构新颖的化合物。低热固相反应不使用溶剂, 具有高选择性、高产率、工艺简单等特点, 已成为制备新型材料的手段之一^[1]。

与液相反应一样, 固相反应的发生首先是反应物的分子通过扩散接触到一起, 接着发生化学反应, 生成产物分子, 产物分子聚集达到一定程度, 出现产物晶核, 晶核逐渐长大, 最终生成产物晶体。因此, 整个固相反应分 4 个阶段: 扩散、反应、成核、生长, 每个阶段都可能成为反应的速度控制步骤。在高温固相反应中, 反应控制步骤往往是扩散、成核或生长, 这是由于在高温下反应速度很快, 无法成为速度控制步骤, 而在低热下, 化学反应也可以成为速度控制步骤^[1~3]。本文报道的醋酸锰与草酸的低热固相反应体系中反应步骤是速率控制步骤。

1 实验部分

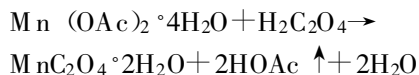
1.1 试剂和仪器

所用试剂均为分析纯。IR 由美国 Nicolet FI—IR 170 SX 型傅利叶变换红外光谱仪测定, KBr 压

片。X 射线粉末衍射由日本理学 D/MAX—RB 型 X 射线衍射仪测定, CuK α 辐射。

1.2 醋酸锰与草酸的固相反应

室温 (30 °C) 下, 将 Mn (OAc)₂ · 4H₂O 和 H₂C₂O₄ 以物质的量比 1 : 1 混合研磨 30 min, 在 40 °C 下反应 12 h, 将反应产物用无水乙醇洗涤 3 次, 干燥后, 其 XRD 谱、IR 谱均与液相合成的 MnC₂O₄ · 2H₂O 的谱图重合^[4]。所以体系发生的固相反应为:



1.3 反应机理研究

将 Mn (OAc)₂ · 4H₂O 和 H₂C₂O₄ 以物质的量比 1 : 1 混合研磨 30 min, 在 40 °C 下恒温进行反应, 在 30 min, 60 min, 120 min, 180 min 分别测量 XRD 谱, 得到一系列谱图。

2 结果与讨论

在 Mn (OAc)₂ · 4H₂O 和 H₂C₂O₄ 反应体系中, 反应物的 XRD 谱如下 (见图 1)。

Mn (OAc)₂ · 4H₂O 的 XRD 谱中, 在 2 θ 为

* 收稿日期: 2002—07—06

作者简介: 景苏 (1970—), 女, 江苏南京人, 讲师。

9.8°处的峰最强，为100面，由 $Mn(OAc)_2 \cdot 4H_2O$ 的结构得出（见图2）， $Mn(OAc)_2 \cdot 4H_2O$ 是层状化合物，层间距为9.8 μm，层与层之间用氢键相连，草酸为易挥发固体，反应时草酸先进入 $Mn(OAc)_2 \cdot 4H_2O$ 层间，使平面间的弱键断裂，首先水分子逸出，然后进一步取代 $Mn(OAc)_2 \cdot 4H_2O$ 中的醋酸，生成最终产物。产物草酸锰的结构（见图3），与 $Mn(OAc)_2 \cdot 4H_2O$ 的结构类似，这种结构的匹配性也使反应过程中的结构重排型数量减少，使反应能在较低温度进行。

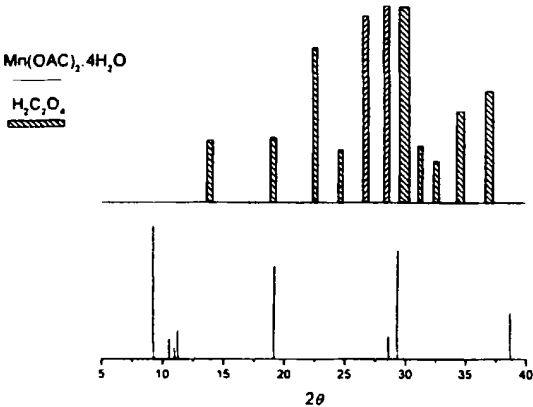


图1 反应物的XRD谱图

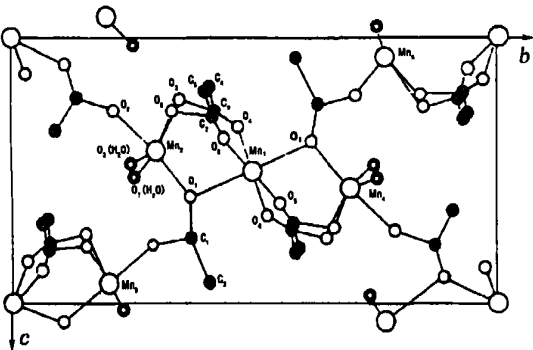


图2 $Mn(OAc)_2 \cdot 4H_2O$ 晶体结构

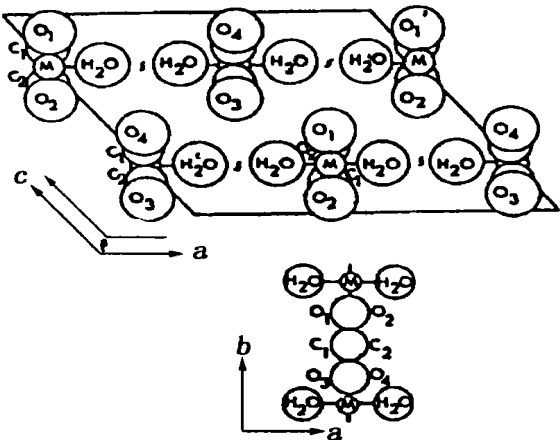
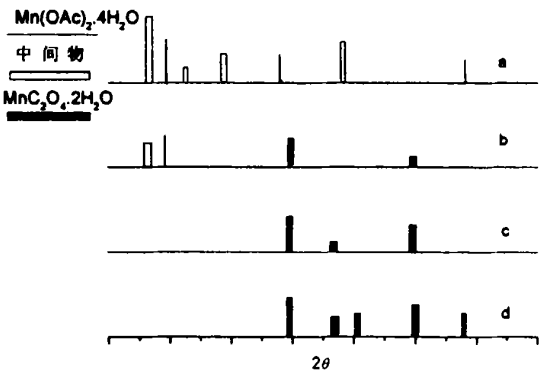


图3 $MnC_2O_4 \cdot 2H_2O$ 晶体结构

当反应物混合研磨后，由XRD谱看出（图4），30 min时， $H_2C_2O_4$ 全部消失，而 $Mn(OAc)_2 \cdot 4H_2O$ 的特征峰还存在，这是由于草酸熔点低，易挥发，先扩散进入醋酸锰晶格中。此时有一系列衍射峰出现在反应过程中，但最终不出现在产物峰中，是由于低热固相反应存在分步现象，可能生成液相中不能得到的中间产物，这种中间产物无法在溶剂中稳定存在。60 min时，反应物峰全部消失，产物峰开始出现，而中间状态的峰开始减弱。120 min时，全部都是产物的特征峰。180 min的XRD谱图与 $MnC_2O_4 \cdot 2H_2O$ 的标准谱图重合。



a. 30 min; b. 60 min; c. 120 min; d. 180 min

图4 $Mn(OAc)_2 \cdot 4H_2O + H_2C_2O_4$ 固相反应体系的XRD谱

固相反应 $A(s) + B(s) \rightarrow C(s)$ 的反应历程见图5。



图5 固相反应历程

其中A和B为固体反应物，AB是扩散形成的分子对，C为产物。由图5可看出，低热固相反应由4步组成：扩散、反应、成核、生长，每一步都可以成为反应决定步骤。在此 $Mn(OAc)_2 \cdot 4H_2O$ 和 $H_2C_2O_4$ 反应体系中，混合后，原料 $H_2C_2O_4$ 峰立刻消失，说明扩散步速度较快，而中间物谱峰在反应过程中出现，先逐步增长，再随反应进行逐渐消失，表明扩散至相互接触的反应物反应速度较慢。而产物 $MnC_2O_4 \cdot 2H_2O$ 的谱峰在整个过程中很快出现，意味着此产物一经生成，其成核、生长步骤的速度较快。因此，可以得出，此反应的4个反应步骤中（扩散、反应、成核、生长），化学反应是速度决定步骤。

3 结 论

由于 $\text{Mn}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{MnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 晶体结构的匹配性, 使得 $\text{Mn}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 得固相反应可以在较低温度进行。利用 XRD 观测反应过程, 得出此反应体系中化学反应是速率决定步骤。

参考文献:

- [1] 周益明, 忻新泉. 低热固相合成化学 [J]. 无机化学学报, 1999, 15 (3): 273—292.
- [2] 周益明, 叶向荣, 忻新泉. XRD 谱研究扩散控制的固—固相反应 [J]. 高等学校化学学报, 1999, 20 (3): 361—363.
- [3] 赖芝, 忻新泉, 周衡南. 固相配位化学反应研究 LXX IV. 固相化学反应中的晶态—非晶态—晶态的变化 [J]. 无机化学学报, 1997, 13 (3): 330—336.

Mechanism Study of Solid State Reaction of $\text{Mn}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ and $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ at Low Heating Temperature

JING Su¹, ZHANG Yao²

(1. Science Department, Nanjing University of Technology, Nanjing 210009, China; 2. Jiangsu Institute of Petrochemical Technology)

Abstract: The solid state reaction of $\text{Mn}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ and $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ at low heating temperature was studied. XRD was performed to study the solid state reaction mechanism. There are four steps in the solid state reaction: diffusion, reaction, nucleation and crystallization. In the solid state reaction of $\text{Mn}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ and $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, the determining step is the reaction.

Key words: $\text{Mn}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$; solid state reaction at low heating temperature; XRD; mechanism