

文章编号:1003-7837(2002)01-0056-04

分光光度法测定醋酸-醋酐体系中 锰离子歧化的平衡常数*

潘湛昌^{1,2}, 张环华², 黄惠民², 陈启元¹, 肖楚民²

(1. 中南大学化学化工学院, 湖南长沙 410083; 2. 广东工业大学轻工化工学院, 广东广州 510090)

摘要: 采用分光光度法和滴定法, 测定25℃时在1.5 mol·L⁻¹醋酸钾+醋酸-醋酐(体积比3:1)体系中Mn(III)歧化成Mn(IV)和Mn(II)的平衡常数. 结果表明, 该体系中Mn(II)在可见光区基本没有吸收, 25 nm下Mn(III)和Mn(IV)的摩尔吸光系数分别为1608 L·mol⁻¹·cm⁻¹和326.9 L·mol⁻¹·cm⁻¹, Mn(III)歧化平衡常数为8.08×10⁻².

关键词: 分光光度法; 乙酸; 醋酸酐; 锰离子; 歧化反应; 平衡常数

中图分类号: O645 文献标识码: A

三价锰离子在有机电合成和分析测试中有着广泛的应用. 电化学法合成食品防腐剂山梨酸是80年代开始研究的新工艺^[1]. 它是以前醋酸-醋酐为介质, 醋酸钾为支持电解质, 将二价锰通过阳极氧化成三价锰, 三价锰与丁二烯及醋酸作用生成山梨酸前体乙酰氧基己烯酸, 自身还原成二价锰, 返回电解槽重新电解. 由于锰离子在电解过程中起着重要作用, 因此研究在醋酸-醋酐体系中锰离子的性质是十分必要的. 人们曾研究了水溶液中三价锰的稳定性, 并用分光光度法测定了三价锰歧化反应的平衡常数^[2]. 但醋酸-醋酐体系中三价锰歧化反应的平衡常数测定尚未见报道, 本文叙述了求解三价锰歧化反应平衡常数的过程.

1 实验仪器与试剂

λ-17型分光光度计, 醋酸、醋酐、醋酸锰、醋酸钾、高锰酸钾、硫酸亚铁铵、草酸钠、磷酸及二苯胺磺酸钠, 上述试剂均为分析纯.

2 结果与讨论

2.1 Mn(III)吸光系数及浓度的测定

丁二烯电化学合成山梨酸的最佳溶液配比是1.5 mol·L⁻¹醋酸钾+醋酸-醋酐(体积比3

* 广东省自然科学基金资助项目(960038)

收稿日期: 2001-12-13

作者简介: 潘湛昌(1962-), 男, 广东南海人, 副教授, 在职博士.

万方数据

:1)^{3]} 本试验所用溶液是根据这个基础而设计配制的。

对于歧化反应 $2\text{Mn(III)} = \text{Mn(II)} + \text{Mn(IV)}$ 其平衡常数如(1)式所示：

$$K = \frac{[\text{Mn(II)}][\text{Mn(IV)}]}{[\text{Mn(III)}]^2} \quad (1)$$

为了用分光光度法测定平衡常数 需要分析在平衡中涉及的各种锰离子的吸收光谱及浓度。Mn(II)的吸收光谱很容易得到,对 Mn(II)的醋酸-醋酐溶液测定即可。测定结果表明,由于 Mn(II)在测量波长范围内的摩尔吸光系数很小,因此在本研究中它对整体吸光度的贡献可以忽略。

为了确定 Mn(III)的特征吸收波长,配制 Mn(III)标准溶液。即在 Mn(II)过量(大于 10 倍)的情况下,在醋酸-醋酐溶液中加入 KMnO_4 , KMnO_4 与 Mn(II)反应生成 Mn(III)。Mn(II)过量的目的是保证生成的 Mn(III)不发生歧化反应,从而不会带入 Mn(IV)而受干扰。由于 Mn(II)的吸收光谱很小,不影响 Mn(III)的吸收光谱,从而可得到 Mn(III)的特征吸收光谱。

图 1 中曲线 1 是 Mn(III)在醋酸-醋酐溶液中的吸收光谱,从光谱中可得到最大吸收波长为 425 nm。在此波长下测定 Mn(III)的吸光系数的灵敏度最高,因而选定在 425 nm 处测定 Mn(III)和 Mn(IV)的摩尔吸光系数。

图 1 中曲线 2 为 KMnO_4 用空白溶液溶解后立即测定得到的吸收光谱,可见其吸收波长与 Mn(III)的明显不同,其最大吸收波长为 510 nm。由于 Mn(III)和 KMnO_4 的特征吸收波长相差颇远,可作为判定两种物质存在和转变的根据。

电解含 Mn(II)的醋酸-醋酐溶液,所得溶液的吸收光谱与图 1 中曲线 1 的 Mn(III)的吸收光谱相同,说明由 Mn(II)电氧化得到的是 Mn(III),不含有 KMnO_4 。循环伏安试验中不同电位范围扫描时还原峰电位相同也说明了这一点^[4]。

摩尔吸光系数 ϵ_3 可由公式 $A = \epsilon_3[\text{Mn(III)}]$ 求得。配制摩尔浓度约 $0.005 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 Mn(III)- $\text{KOAc} - \text{Ac}_2\text{O}$ 溶液,分别移取 1.0, 1.5, 2.0, 2.5, 3.0, 3.5 mL 该溶液到 10 mL 比色管中,用空白溶液稀释至刻度,分别测量每支比色管中溶液的吸光度,再通过硫酸亚铁铵标准溶液进行滴定,来确定每个吸光度对应的溶液的浓度。

根据吸光度对应的 Mn(III)的浓度,作 $A - [\text{Mn(III)}]$ 曲线,见图 2。由图 2 中曲线的斜率求得在波长 425 nm 下 Mn(III)的摩尔吸光系数为 $\epsilon_3 = 1608 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。

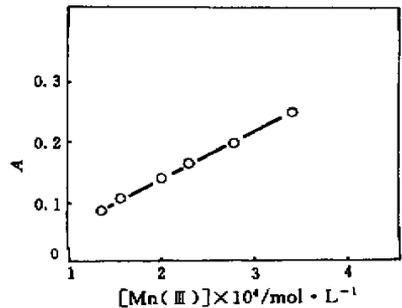
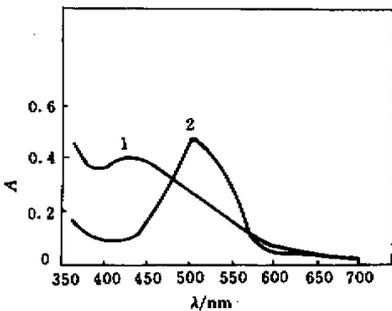


图 1 Mn(III)和 KMnO_4 的吸收光谱对比

Fig.1 Comparison of the absorption spectrum of permanganate ion with that of manganese (III)

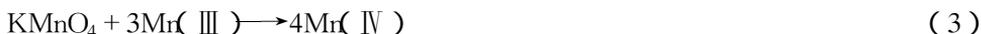
curve 1— $\text{KMnO}_4 + \text{KOAc} + \text{Mn(II)} + \text{HOAc} - \text{Ac}_2\text{O}$; curve 2— $\text{KMnO}_4 + \text{KOAc} + \text{HOAc} - \text{Ac}_2\text{O}$

图 2 吸光度与 Mn(III)浓度的关系

Fig.2 Relationship between absorbance and concentration of manganese (III)

2.2 Mn(IV) 摩尔吸光系数及浓度的测定

为求出 Mn(IV) 的摩尔吸光系数 ϵ_4 和浓度, 先制备含有 Mn(III) 和 Mn(IV) 的混合溶液. 其过程如下: 将 KMnO_4 加入 $\text{KOAc} - \text{HOAc} - \text{Ac}_2\text{O}$ 溶液中, 控制总锰量在 $0.002 \sim 0.006 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 范围, 放置, 每隔一定时间测定其吸收光谱, 从光谱变化来确定溶液的稳定性. 在最初数小时可观察到溶液的颜色改变较迅速, 由粉红到棕色, 并伴有氧化滴定量损失, 此后光谱和氧化滴定量渐趋稳定, 14 天后溶液的吸光度基本不变, 此时, 可认为溶液中的 MnO_4^- 已全部转化为 Mn(III) 和 Mn(IV). 此过程中溶液存在着如(2)式和(3)式所示的竞争反应:



试验表明, 稳定后溶液中的 Mn(III) 和 Mn(IV) 与醋酸、醋酐还原反应的速度是相当缓慢的, Mn(IV) 的半衰期约 50 天, 而 Mn(III) 则更长.

稳定后的混合溶液分别用亚铁离子和二价锰离子滴定. 用二价锰离子滴定可将 Mn(IV) 还原成 Mn(III); 而用亚铁离子滴定时, Mn(IV) 首先还原成 Mn(III), 然后 Mn(III) 再还原成 Mn(II).

取已稳定的 Mn(III) 和 Mn(IV) 的混合溶液 10 mL, 用 Mn(II) 标准溶液滴定, 并测定其吸光度变化, 作 $A - V_{\text{Mn(II)}}$ 曲线, 见图 3. 图 3 中转折点为 Mn(IV) \rightarrow Mn(III) 的滴定终点. 在滴定第一阶段的吸光度呈线性表明, 由于存在 Mn(IV), Mn(II) 受到抑制, 故溶液仅含 Mn(III) 和 Mn(IV), Mn(II) 可忽略. 此时特定波长下 Mn(IV) 的摩尔吸光系数可由(4)(5)(6)式计算:

$$A = \epsilon_3 [\text{Mn(III)}] + \epsilon_4 [\text{Mn(IV)}] \quad (4)$$

$$[\text{Mn}] = [\text{Mn(III)}] + [\text{Mn(IV)}] \quad (5)$$

$$[\text{O}_x] = [\text{Mn(III)}] + 2[\text{Mn(IV)}] \quad (6)$$

式中 $[\text{Mn}]$ 是锰的总浓度, $[\text{O}_x]$ 是 Fe^{2+} 的氧化滴定量.

因为 $A = \epsilon_3 [\text{Mn(III)}] + \epsilon_4 [\text{Mn(IV)}]$, 可通过滴定分别求出 $[\text{Mn(III)}]$ 和 $[\text{Mn(IV)}]$, 在 Mn(III) 的最大吸收波长 λ_p 下测定吸光度 A . 扣除 Mn(III) 的吸光度的贡献, 从而求出 Mn(IV) 的摩尔吸光系数 ϵ_4 . 在 Mn(III) 的最大吸收波长 425 nm 处测定溶液的吸光度及浓度, 结合(4)(5)(6)式求得 Mn(IV) 的摩尔吸光系数 $\epsilon_4 = 326.9 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$.

2.3 Mn(III) 离子歧化平衡常数的测定

在求出 ϵ_3 和 ϵ_4 后, 就能对歧化平衡常数 K 进行求解. 平衡常数 K 的测定过程如下, 配制 2 等份由 KMnO_4 分解获得的含 Mn(III) 和 Mn(IV) 的混合溶液, 其中 1 份用 Fe^{2+} 滴定以测定 $[\text{O}_x]$, 另一份加入 Mn(II) 的标准液, 使 $[\text{Mn}]$ 精确等于 $[\text{O}_x]$, 然后测定吸光度 A . 在用 Mn(II) 滴定至第一阶段的滴定终点时, Mn(II), Mn(III), Mn(IV) 同时存在, 此时有

$$[\text{Mn}] = [\text{Mn(II)}] + [\text{Mn(III)}] + [\text{Mn(IV)}] \quad (7)$$

$$[\text{Mn}] = [\text{O}_x], [\text{Mn(II)}] = [\text{Mn(IV)}] \quad (8)$$

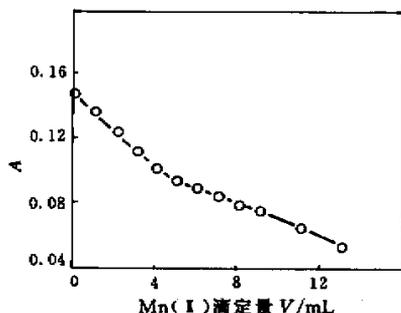


图 3 Mn(II) 滴定量与溶液吸光度的关系

Fig. 3 Relationship between absorbance of the solution and Mn(II) titration volume

将(8)式代入(1)式得:

$$K = \frac{[\text{Mn(IV)}]^2}{[\text{Mn(III)}]} \quad (9)$$

对于同一溶液再加入固体 Mn(II), 这样当固体溶解后使总锰量大于氧化滴定量 10 倍以上, 在此条件下 Mn(IV) 可以忽略, 这时所测定的吸光度为

$$A_0 = \epsilon_3 \cdot [O_x] \quad (10)$$

由(4)(6)(10)式求得:

$$[\text{Mn(IV)}] = \frac{A - A_0}{\epsilon_4 - 2\epsilon_3} \quad (11)$$

$$[\text{Mn(III)}] = \frac{A_0\epsilon_4 - 2\epsilon_3A}{\epsilon_3(\epsilon_4 - 2\epsilon_3)} \quad (12)$$

将(11)式和(12)式代入(9)式得:

$$K = \left[\frac{A/A_0 - 1}{\epsilon_4/\epsilon_3 - 2A/A_0} \right]^2$$

代入测量结果, 求得 25°C 时 Mn(III) 的歧化平衡常数 $K = 8.08 \times 10^{-2}$.

参考文献:

- [1] Sa Van Ho. Kinetics of the Mn(III)-mediated electrochemical synthesis of sorbic acid precursors from acetic acid and butadiene[J]. Journal of Applied Electrochemistry, 1987, 17(2): 398-412.
- [2] Robert G Selim, James J Lingane. Coulometric titration with higher oxidation states of manganese - Electrolytic generation and stability of +3 manganese in sulfuric acid media[J]. Anal Chim Acta, 1959, 21(2): 530-544.
- [3] 周亮, 潘湛昌, 黄惠民, 等. 醋酸-醋酐体系中 Mn(II) 在石墨电极上的阳极氧化[J]. 精细化工, 1998, 15(增刊): 292-296.
- [4] 潘湛昌, 陈启元, 黄惠民. 铂电极上醋酸-醋酐中 Mn(III)/Mn(II) 电对研究[J]. 物理化学学报, 2001, 17(12): 1075-1079.

Determination of the equilibrium constant of manganese ions in the acetic acid solution by spectrophotometry

PAN Zhan-chang^{1,2}, ZHANG Huan-hua², HUANG Hui-min², CHEN Qi-yuan¹, XIAO Chu-min²
(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Central South University, Changsha 410083, China; 2. Faculty of Chemical Engineering and Light Industry, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510090, China)

Abstract: Spectrophotometry and titration were used to determine the equilibrium constant for the disproportionation of Mn(III) into Mn(II) and Mn(IV) states in the solution of 1.5 mol·L⁻¹ potassium acetate and acetic acid-acetic anhydride (3:1 volume ratio) at 25°C. The results indicate that the molar absorptivity of Mn(III) and Mn(IV) are 1608 L·mol⁻¹·cm⁻¹ and 326.9 L·mol⁻¹·cm⁻¹ respectively at 425 nm. The molar absorptivity of Mn(II) is so small over the range of wave lengths in the measurements that its contribution to the total absorbance can be neglected. The obtained equilibrium constant for the disproportionation of manganese ions is 8.08 × 10⁻².

Key words: spectrophotometry; acetic acid; acetic anhydride; manganese ions; disproportionation reactions; equilibrium constant