

碳酸镁及其含钾复盐的某些观测

A. K. Sengupta and A. K. Nandi

基于热重和红外光谱数据,三水碳酸镁可表示为 $\text{Mg}(\text{OH})(\text{HCO}_3) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 用热重法研究了钾化合物 $(\text{KHCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O})$ 并记录它的红外光谱和热重。

基于热重研究,三水碳酸镁 ($\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) 可用 $\text{Mg}(\text{OH})(\text{HCO}_3) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 化学式来表示^[1-3]。为了得到有关该化合物成分的更精确的知识,记录了它的红外光谱,并发表在本文中。该化合物采用 NaHCO_3 由镁盐来制备,也利用碳酸胍 $[(\text{CH}_5\text{N}_3)_2\text{H}_2\text{CO}_3]$ 的新方法。

钾化合物 $\text{KHCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 曾按 Berzelius 法来制备,对它进行了热重研究并记录它的红外光谱。

实 验

镁碳酸盐的制备:

1. 二碳酸镁氢钾水合物 $\text{KHMg}(\text{CO}_3)_2 \cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$

$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (11克溶于10毫升水中)滴加到300毫升30%的 KHCO_3 溶液中,不断搅拌,然后出现针状沉淀。半小时后过滤沉淀,用冷水洗两次,在对拆的滤纸间干燥,最后在空气中干燥得产品4.3克(测出: Mg 8.88, CO_2 33.56%。 $\text{KHMg}(\text{CO}_3)_2 \cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$ 要求 Mg 9.16, CO_2 33.16%)。

2. 三水碳酸镁 $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

(a) 用 NaHCO_3 制备: $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (11克溶于10毫升水中)滴加到300毫升10%的 NaHCO_3 溶液中,不断地搅拌2小时,4小时后滤出针状结晶,用冷水洗,如

上述干燥,得产品2.6克(测出: Mg 17.60 CO_2 31.688%。 $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 理论值: Mg 17.56, CO_2 31.81%。

(b) 用碳酸胍制备:

$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (2.75克溶于30毫升 H_2O 中),在继续搅拌的情况下,加到含 NH_4Cl (2克)和 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ (3.5克)的175毫升溶液中。然后将碳酸胍(4克溶于10毫升水中)加到上述溶液中。4小时后过滤针状晶体,用冷水洗两次,在空气中干燥,得产品0.6克(测得结果: Mg 18.27 CO_2 30.70% $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 的理论值为: Mg 17.58 CO_2 31.81%。)

热重(TGA)的研究:

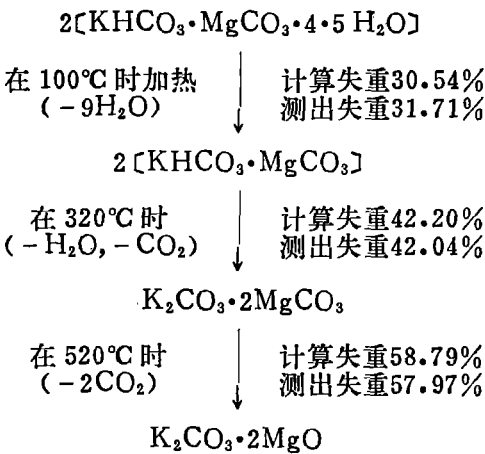
通常用手工操作的热天平记录数据,升温速度为 $20^\circ\text{C}/\text{分}$,在实际操作中,每次热重分析使用少量干原料(近于0.1克),样品装在约2毫升左右容积的铂坩埚中。用铂丝把坩埚缚在分析天平的左盘上(灵敏度0.1毫克有阻尼装置)并悬垂于管式炉中。用人工操作的自耦变压器(Variac)控制温度。炉子升温速度允许 $20^\circ\text{C}/\text{分}$ 。从位于天平中心支柱底坐上的电光标度直接读出重量,用失量(%)对温度作图,绘出热重曲线。

结果和讨论

$\text{KHCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3 \cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$ 的热重研究

发现钾化合物直到 50°C 是稳定的(图1. 曲线1),以后在 $80 \sim 100^\circ\text{C}$ 之间迅速失重(31.71%),该失重相当于每克分子化合物失去4.5克分子 H_2O 。该化合物在 $300 \sim$

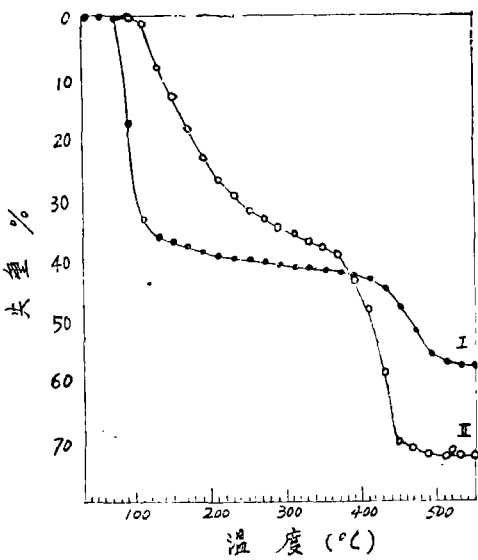
340℃缓慢地分解,在400℃以后快速分解,在520℃时得到稳定的最后产物(吸湿的)。上述化合物热分解方式表示如下:



MgCO₃·3H₂O 的热重研究

用(i)NaHCO₃和(ii)碳酸胍制备的三水碳酸镁的热重数据是一致的(如图1曲线II)。在100℃以下,该化合物是稳定的。110℃~240℃发生相当大的分解。400℃以上快速分解,在480℃时重量保持不变,相当于MgO的形成。在190°~200℃和350℃~360℃范围内测出的失重结果为26.12%和38.90%,相当于三水碳酸镁失去2克分子和3克分子水。(理论值26.02%和39.00%)

在100℃和200℃等温加热时观察到的失重分别为16%和33.1%,结果与 Dell 和



热重图 I—KHCO₃·MgCO₃·4.5H₂O
热重图 II—MgCO₃·3H₂O

Welles^[3] 在这些温度下所得的失重 17% 和 35.5% 相符。

由以上数据可以断定, MgCO₃·3H₂O 的三个克分子水中,二个克分子水为结晶水,而另一个克分子水为化合水。

红外光谱研究

K 化合物 (KHCO₃·MgCO₃·4.5H₂O) 红外光谱表明 宽带 (如 1460-75 cm⁻¹) 是 HCO₃⁻ 基^[6] 所有的特征。此化合物中不能

表 1 钾的复碳酸盐、氢氧化镁和三水碳酸镁的红外光谱

$\text{KHCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3 \cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$	$\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	可能的谱线排布
688-693 (B.M) cm ⁻¹	695-708 (B.W) cm ⁻¹	γ ₄ CO ₃
855 (M)	857 (S)	γ ₂ CO ₃
1150-1190 (B.W)	—	γ CO ₃
1930 (W)	—	γ CO ₃
—	1425 (S)	γ CO ₃
1460-1475 (B.S)	1480 (S)	γ CO ₃
1640-1680 (B.S)	1530 (S)	γ ₃ CO ₃
3190-3450 (B.S)	1640-1675 (B.M)	γ ₃ CO ₃ 6H ₂ O
—	3300-3400 (B.S)	γ OH
	3600 (S)	

S = 强 W = 弱 B = 宽 M = 中

排除碳酸盐双配位基团 (bidentate Carbonate group) 存在的可能^[7,8]。因为在 1640—80cm⁻¹ 区的宽带,可能是由 H—O—H 和 CO₃²⁻ 基所引起。

三水碳酸镁的红外光谱表明, 1425cm⁻¹ 1480cm⁻¹ 频率是碳酸氢盐的特征频率^[9]。此外在 1535cm⁻¹ 的带表明该化合物是碱式碳酸盐^[9-12]。所以, 所得数据表明三水碳酸镁应正确地表示为 Mg(OH)(HCO₃)·2H₂O。因而光谱数据证明水合三水碳酸镁的以上表明与另外作者^[1-3]由热化学测定所提出的相同。Mg(OH)(HCO₃)·2H₂O 的红外光谱数据与 Hunt 等人^[9]提出的碱式碳酸镁数据也是很一致的, 但是他们没有给出碱式碳酸镁的任何分子式。

参 考 文 献

- [1] W. A. Davis, J. soc. chem. Ind., 1906, 28. 788. 973.
- [2] MENZEL, BRUCKNER and SCHULZ, Z. Electrochem., 1930, 36. 188.
- [3] R. M. DELL and S. W. WELLER, Trans. Faraday Soc., 1959. 55. 2203.
- [4] G. VON KNORRE. Z. Anorg. Chem., 1903. 34. 278.
- [5] J. BERZELIUS, Lehrbuch der

- Chemie, Dresden, 1835, 4, 331, Ann. Chim. Phys., 1820. 14. 370.
 - [6] F. A. MILLER and C. H. WILKING, Anal. Chem., 1952. 24, 1253.
 - [7] V. DVORAK, W. FEITKNECHT and P. GEORGES. Helv. Chim. Acta., 1969. 52. 501.
 - [8] K. NAKAMOTO, "Infra-red Spectra of Inorganic and Coordination Compounds", John Wiley and sons, Inc., New York, 1963.
 - [9] J. M. Hunt, M. P. WISHER and L. C. BONHAM, Anal. Chem., 1950, 22. 1479.
 - [10] B. M. GATEHOUSE, S. E. LIVINGSTONE and R. S. NYHOLM. J. Chem. soc., 1958. 3137.
 - [11] P. TARTE, Proc. 4th Intern. Meeting Mol. Spectry. Bologna 1959, 3. 1041.
 - [12] J. A. GOLDSMITH and S. D. ROSS. Spectrochim. Acta. 1966. 22, 1069.
- 译自《J. Indian Chem. Soc.》
vol. L 11, 1975, 9, p. 797-799.

夏树屏译 曹兆汉校

(上接第96页)

参 考 文 献

- Bhaunagary. H. M. Chem. Age. India, 19, 110 (1962).
- Bayliss, N. S., Koch, D. F. A., Aust. J. Appl. Sci., 3, 237 (1952).
- French patent 715007 (1931).
- Heimann, H. H., Bull. Res. Council Isnael, 5c, 113 (1955).
- Pnecht, H., Germann Patent 143408 (1900).
- Pnecht, H., British Patent 2043 (1901).

- Smithson G. L. Bakhshi, N. N. Can. J. Chem. Eng., 47, 508 (1969).
- Smithson G. L., Bakhshi, N. N., Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., 12, 99 (1973).
- Smithson, G. L., Ph. D. Thesis, University of Saskatchewan, 1973.
- Weidbrueck, E., Chem. Tech. (Berlin), 15, 188 (1942).

译自《Industrial & Engineering Chemistry》1976.
vol. 15, No. 6, p. 450-58.

刘如芳译 曹兆汉 康定学校