

碱式氯化镁的制备及其物理化学性质的研究(一)

夏树屏 孙玉芬

我国盐湖和海水制盐老卤中含有极其丰富的氯化镁,在青藏高原察尔汉盐湖地区,利用日晒即可获得水氯镁石结晶,无论在利用水氯镁石脱水制取无水氯化镁或热解制取氧化镁和盐酸的过程中碱式氯化镁(MgOHCl)都是中间产物。水氯镁石热分析研究早已确定 MgOHCl 的存在[1-4],但在研究和生产过程中往往对它的行为没有给以应有的重视。Frity Serrowy Menfred Tillel^[5]在“关于光卤石和水氯镁石热处理的问题”一文中认为 MgO 与 $\text{MgCl}_2 \cdot \text{XH}_2\text{O}$ 相作用生成 MgOHCl ,用 MgO 分析结果换算为 MgOHCl ,最近印度 H. Moscowity. D. Lando^[6]在“水氯镁石氯化反应”动力学研究中仍以 MgO 来表示水解产物的含量与热分析所显示 500°C 以下水解产物应是 MgOHCl 的形式是不相符合的。前人工作中对 MgOHCl 的物理化学性质研究不多(1.7)为了确定制取无水氯化镁过程中水解产物的存在形式和正确表达其组成方法,我们进行了碱式氯化镁的制备和物理化学性质的研究。

一、制备和分析

采用氧化镁和高浓度 MgCl_2 溶液作用可制得各种不同组成的碱式氯化镁[7],也可利用氯化镁的醇合物水解而制得 MgOHCl [8]。我们是用水氯镁石加热得水解产物并用无水乙醇提纯而制备出 MgOHCl 。

将水氯镁石(优级纯北京试剂厂)在 350°C 下灼烧2小时(总失重59.98%)冷却后

产品I组成为 $\text{MgOHCl} \cdot \text{XH}_2\text{O} + \text{MgCl}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ 。将产品I用无水乙醇处理(含 $\text{H}_2\text{O} < 0.2\%$,西安试剂厂),醇溶解氯化镁和水。而不溶解 MgOHCl ,用无水乙醇洗至无 Cl^- 为止,醇不溶残渣为 $\text{MgOHCl} \cdot \text{XH}_2\text{O}$,用 P_2O_5 干燥后即得纯度较高的 MgOHCl 。

分析:精确称取 $W(\text{g})$ 碱式氯化镁溶于过量标准酸(HNO_3)中稀释至100ml,取样按《盐和卤水的分析方法》[9]中的下述分析方法测定 Mg^{2+} , Cl^- 和碱度。

镁离子的测定:以铬黑T为指示剂,用标准EDTA溶液进行滴定。

氯离子的测定:以溴酚兰和二苯偶氮碳酰肼混合指示剂,以标准硝酸汞溶液进行滴定。

碱度测定:用过量的标准 0.1N HNO_3 进行溶解,然后稀释至刻度,取一部分此溶液,用甲基橙作指示剂,以 0.1N NaOH 进行回滴,然后按消耗 0.1N 酸的毫升数计算 MgOHCl 。用同一样品的碱度测定难以得到平行结果(原因下面加以讨论)。因此对产品组成我们不用碱度分析的结果。

从表1所得到的分析结果可以看到,采用上述方法制备可得到纯度为97%以上的 MgOHCl ,其余2-3%为溶剂(水和乙醇)。

二、物理化学性质

(一)物理性质:

关于碱式氯化镁的X-射线粉末衍射

表 1

碱式氯化镁的分析结果

序 号	样重(克)	Mg ²⁺ (重量%)	Cl ⁻ (重量%)	Mmg:MCl-	MgOHCl (重量%)	干燥剂
1	0.2668	26.76	38.66	1:0.995	84.48	硅胶
2	0.1424	30.97	44.79	1:0.99	97.78	P ₂ O ₅
3	0.0629	29.85	44.70	1:1.03	94.24	P ₂ O ₅
4	0.1424	30.90	46.75	1:1.04	97.55	P ₂ O ₅

图, G. Wehner 和 F. Serowy Feitchecht 等人[1,5]都曾进行过工作, 文献中未见到 MgOHCl 的差热分析和红外光谱的测定, 结果分述于后。

1. 差热分析:

水氯镁石热分析表明 MgOHCl 在 520°C 以上分解产生 MgO 和 HCl。我们采用日本岛津 DT-10 型热分析仪(中性体为 Al₂O₃ 灵敏度 250mv, 加热速度 12.2°C/分, 气压 580mmHg, 空气介质), MgOHCl 的热分析结果如图 1 所示。由图 1 可以看出, 没有

出现氯化镁各种水合物的吸热谷。在 446°C 有一明显的吸热谷, 是纯的碱式氯化镁分解温度, 而 647°C 的吸热谷为 HCl 气与 MgOHCl 反应形成 MgCl₂ 的熔融体所形成。

在空气中静置 2~3 分钟即出现水氯镁的吸热谷, 证明 MgOHCl 极易吸潮而形成 MgCl₂ · xH₂O。

2. 红外光谱:

仪器: 日立 EP₁-G01

测定条件: 温度 21°C, 溴化钾压片样品中含 MgOHCl 为 96%, 所得红外光谱有两

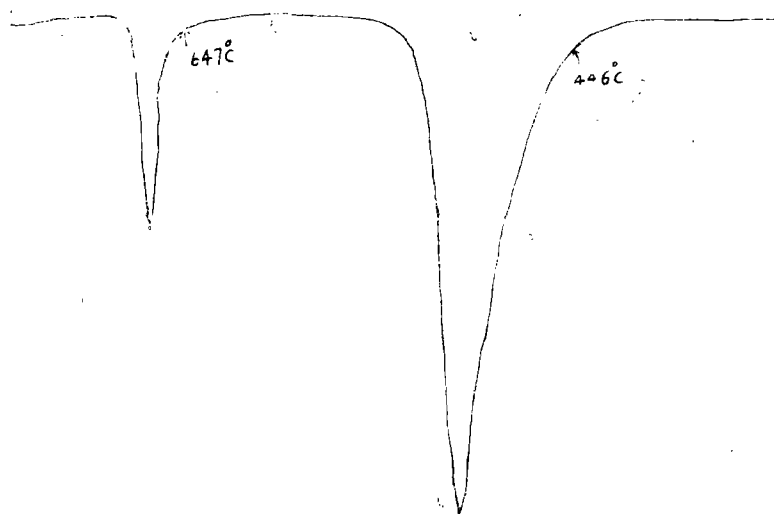


图 1 MgOHCl 的差热分析图

个强峰, 主强峰在 3000~3700 cm⁻¹ (加强了水吸收峰), 次强峰尖在 1630 cm⁻¹, 它与

Mg(OH)₂ 和 MgO 的红外光谱[10]有显著的区别, 这表明样品中含有少量水。红外光

谱分析结果如图 2 和表 2 所示。

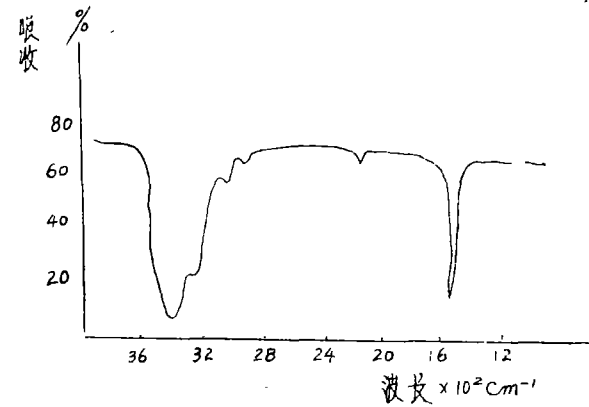


图 2 MgOHCl 的红外光谱图

表 2 几种镁化合物的红外呼吸谱线

化 合 物	cm-1	峰 强 度
Mg(OH) ₂	1350~1450	弱 峰
	3700	中 强 峰
MgO	1420~1480	中 等 峰
	3700	窄 峰
	3700~3600	弱 峰
	3000~3600	宽 强 峰
MgOHCl·XH ₂ O	2170	弱 窄 峰
	2850	弱 窄 峰
	1630	中强窄峰

表 3 MgOHCl 的 X—射线粉末衍射数据

Feitnecht[7]		Wehner[1]		本 文	
d Å	I/I ₁	d Å	I/I ₁	d Å	I/I ₁
5.75	100	5.61	90	5.75	37
2.87	33	2.96	10	2.83	100
2.76	50	2.77	60	2.77	73
2.22	27	2.20	50	2.22	31
1.92	3	1.190	10	2.05	21
1.87	7			2.16	20
1.66	66	1.695	100	1.67	82
		1.66			

3. X—射线分析

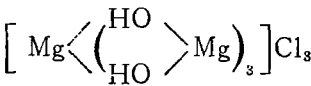
将试样进行 X—射线粉末衍射物相分析,结果如表 3 和图 3 所示。

仪器: 苏联 YPC—50 型

实验条件: Cu 靶、Ni 滤波、30Kv、6mA。X—射线分析结果表明几条主要谱线与文献值基本符合, 仅 I/I₁ 值不同, 这是由于不同制备条件使得晶面成长改变, 衍射相对强度有所变化, 但从 X—射线分析结果完全可以确定所制得产品是 MgOHCl。

4. 结 构:

W. Feitnecht[7] 指出 MgOHCl 是菱形八面体, 晶胞参数 a = 3.14 Å G = 18 Å, 晶胞大小为 54.7 Å 根据 G. Wehner 的配位观点结构可以表示为:



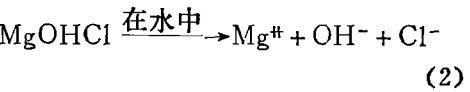
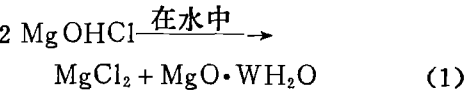
Woldenhner[11] 对 MgOHCl 的研究得出相似结论, 晶胞参数 a = 3.36 Å, b = 17.3 Å。MgOHCl 的反应热为 191000 卡/克分子, 熵值为 19.9 卡/克分子·度。

(二) 化学性质

关于碱式氯化镁的化学性质, 我们进行了下述的研究工作。

1. MgOHCl 与水的作用

碱式氯化镁是一种不稳定的中间产物, 它在水中发生如下反应:



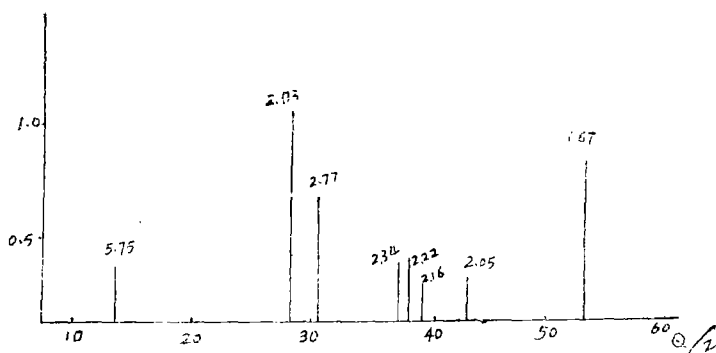
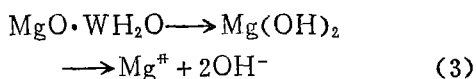


图3 MgOHCl的x-射线粉末衍射图



水解转化实验, 若 MgOHCl 按式(1)完全水解转化计算应产生 MgCl_2 量为:

$$\text{MgCl}_2\% = 94\% \times 0.6208 = 56.68\% \quad (4)$$

式(4)中 $0.6208 = M_{\text{MgCl}_2} / 2M_{\text{MgOHCl}}$
产生的 MgO 量为:

$$\text{MgO}\% = 94\% \times 0.2628 = 24.68\% \quad (5)$$

式(5)中 $0.2628 = M_{\text{MgO}} / 2M_{\text{MgOHCl}}$

实验测得 $\text{MgCl}_2\%$ 和 $\text{MgO}\%$ 与理论计算值比较如表(4)所示, 其平均错差不大, 水中分解转化率在95%以上。这就表明 MgOHCl 在水中按式(1)进行反应, 基本上是定量进行的。若用过量标准酸溶解由

表4 MgOHCl 在水中分解反应分析结果

序号	样重(克)	水 溶 液			水 不 溶 物			
		Mg^{2+} (重量)%	MgCl_2 (重量)%	转化误差%	MgO (重量)%	Mg^{2+} (重量)%	MgO (重量)%	转化误差%
1	0.1911	15.09	59.09	+0.70	27.10	14.72	24.40	-1.1
2	0.1952	14.00	55.61	-5.23	27.70	15.25	25.29	+2.47
3	0.2034	15.09	59.11	+0.7	27.10	14.72	24.41	-1.1
4	0.2135	15.28	59.84	-1.98	31.01	13.98	23.18	-6.07
5	0.3040	14.40	56.39	-3.9	28.57	15.80	26.35	+6.77
		14.81	58.00	-1.15	28.06	14.91	24.73	+0.2

MgOHCl 在水中分解转化而形成的 MgO ; W H_2O 再用标准碱滴定过量的酸计算出 $\text{MgO}\%$, 定量结果波动大, 并且与用 $\text{Mg}^{2+}\%$ 计算结

果相差大, 因此不宜用 H^+ 耗计算 MgOHCl 或 MgO 含量。我们认为 MgOHCl 水解转化成 MgO 是固相转化, 不易转化完全。直接用

酸溶解后测 $Mg^{++}\%$ 计算较好。

从表(4)所列结果可以看到若固样中不含 MgO 仅是 $MgOHCl$ 时,由水中分解形成的不溶物是 $MgO \cdot WH_2O$, 二克分子 $MgOHCl$ 在水中分解产生一克分子 $MgO \cdot WH_2O$ 和一克分子 $MgCl_2$ 。若样品中含有 $MgOHCl \cdot yH_2O + MgCl_2 \cdot xH_2O$ 可以用酸溶解样品测定 $Mg^{++}(\text{酸溶})\%$ 量,另一样用水溶测定 $Mg^{++}(\text{水溶})\%$, 酸溶和水溶样分别按下列公式计算出样品中 $MgOHCl\%$ 和 $MgCl_2\%$ 。

$$MgOHCl\% = [Mg^{++}\%(\text{酸溶}) - Mg^{++}\%(\text{水溶})] \times 2 \times 3.157 \quad (6)$$

式中 $2 \times 3.157 = 2M_{MgOHCl}/M_{Mg^{++}}$

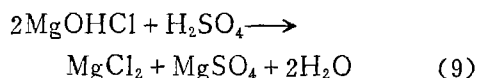
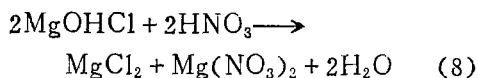
$$MgCl_2\% = MgCl_2\%(\text{水溶}) - 0.6196 \times MgOHCl\% \quad (7)$$

式中 $0.6196 = M_{MgCl_2}/2M_{MgOHCl}$

$MgOHCl$ 与水的反应说明在水氯镁石试样热脱水过程中的水解产物为 $MgOHCl$, 在水中转化为不溶于水的 $MgO \cdot WH_2O$, 这是长期以来人们直接测定 MgO 来表示水解产物含量的原因。但是我们的研究结果强调指出,一般水溶性 $MgCl_2\%$ 是包括 $MgOHCl$ 转化产生的 $MgCl_2$, 固样中真实的 $MgCl_2$ 应按式(7)进行计算。

2. $MgOHCl$ 与稀酸作用

中南矿冶学院物化组[12]测定 $MgOHCl$ 含量时认为碱式氯化镁与稀酸作用的反应如下:

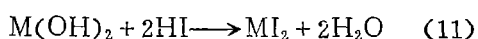
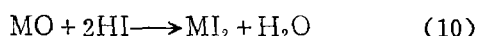


在用稀硝酸测定 $MgOHCl$ 的含量时,多次实验结果表明,由稀酸测定碱度计算出 $MgOHCl$ 的含量一般偏高,而且分析结果不易平行,这是由于 $MgOHCl$ 在水溶液中的反应复杂,不稳定。因此用稀酸与 $MgOHCl$ 作用不能正确地测定 $MgOHCl$ 中的碱度。

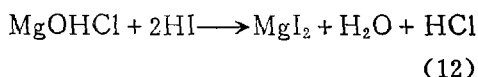
3. $MgOHCl$ 与 Karl, Fischer 试剂作用

水氯镁石脱水制取无水 $MgCl_2$ 过程中,由于在加热时反应复杂而又要水解,一般不能采用烘干失重方法分析水份,我们采用 K·F 试剂测定了几种镁化合物中的水含量[13],得到良好的结果,但产物中有 $MgOHCl$ 时,水份测定结果偏高,为了解决 $MgOHCl$ 与 K·F 试剂反应,进行了下面工作。

I·M 柯尔蜀夫[14]曾指出金属氧化物及氢氧化物一般与试剂中的 HI 作用,碱土金属的氧化物或氢氧化物可进行以下反应:



对 $MgOHCl$ 没有进行过研究,我们采用不同含水量的 $MgOHCl$ 与 K·F 试剂反应,设反应式为:



按一克分子 $MgOHCl$ 与 2HI 作用产生一克分子水计算出 $H_2O\%$ 。以 K·F 试剂实测水,结果如表(5)所示:

H_2O 样(重量)% 为差减法计算而得。

由表(5)看出反应式(12)是正确的,即一克分子 $MgOHCl$ 与 K·F 试剂作用产生一克分子水。在测定样品中含有 $MgOHCl$ 的水份时,应扣除 $MgOHCl$ 与 HI 作用所产生水的含量。

$$H_2O\%_{\text{样}} = H_2O\%_{\text{测}} - 0.2347 \times MgOHCl\% \quad (13)$$

式中 $0.2347 = M_{H_2O}/M_{MgOHCl}$

结 语

(1)由水氯镁石在 350°C 加热下得到部分水解产物碱式氯化镁,通过无水乙醇纯化可制得纯度为 97% 以上的 $MgOHCl$ 。这是一种制取 $MgOHCl$ 的简便方法。可通过 X-射线分析来证实。并得到 $MgOHCl \cdot xH_2O$

表 5

MgOHCl 与 K·F 试剂反应测定结果

序 号	样重(克)	组 成 (重量)%			H ₂ O(重量)%		
		MgOHCl	H ₂ O	K·F(ml)	计 算	实 测	误 差 %
1	0.0528	92.05	7.95	4.70	29.45	29.64	+0.6
2	0.0473	92.05	7.95	4.15	29.45	29.22	-0.8
3	0.1920	97.45	2.55	9.37	25.36	24.77	-2.37
4	0.1037	97.45	2.55	9.36	25.36	24.77	-2.33

的红外和热分析图。

(2) 查明了 MgOHCl 在水溶液中的行为及其与 K·F 试剂的反应过程, 为无水氯化镁产品中 MgCl₂, MgOHCl, H₂O 的分析数据处理提供了依据。有关结果将在以后进行报导。

本文中差热, X-射线和红外光谱分析, 分别由薛方山、董继和和刘福敏同志帮助完成特此致谢。

参 考 文 献

- (1) G. Wenner; Zeit. Anorg. und Allg. Chemie 272 201—210 (1953)
- (2) 岛田、志朗、古市隆二郎、石井志雄; 工业化学会志 74 No10; 2006—12(1972)
- (3) P.K. Durr and R.M. Kava. D. J. Mehta. Indian. J. Technol. 10 41—2(1972)
- (4) К.Л.Ирибылов В. В. Крамениникова. Ж. Неорг Хим. 23No. 7. 1760—64(1978)
- (5) Frity Serowy Manfred Tillel; Freibergen Forschunghefte.

(1959)

- (6) H. Mescowity. D. Land Hcohen; Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. 17 No. 2. 158—60 (1978)
- (7) W. Feitnecht and F. Held; Helv. Chim. Acta. 27No. 2. 1480 (1944).
- (8) P. K. Multani; Current. Sci (India) 33 No.4. 430 (1964)
- (9) 中国科学院青海盐湖所“卤水和盐的分析方法”科学出版社(1973)
- (10) Richard A. Nygust and Renald O. Kagel; “Infrared Spectra of Inorganic Comp”(1971)
- (11) Meldenhaner; Z. amorg. Allg. Chem 51 369(1906)
- (12) 中南矿冶学院物化教研室“氯化氢气氛下氯化镁脱水反应的研究”(1975)
- (13) 中国科学院盐湖所镁组“K·F 试剂测定无机物中水”(1969)
- (14) I.M. 柯尔蜀夫著“容量分析”3 398页
梁树权译 科学出版社(1965)