维普资讯 http://www.cqvip.com 3 375-379 无 机 化 学 学 报 Vol. 13, No. 4 第4期 Dec., 1997 JOURNAL OF INORGANIC CHEMISTRY 1997年12月

三元体系 $MgSO_4$ -CO(NH₂)₂-H₂O 在 25℃时的等温溶度研究

张逢星: 魏小兰 邦志箴 史启祯 0623.663

(西北大学化学系,西安 710069)

本文报道了三元体系 MgSO₄-CO(NH₂)₂-H₂O 在 25℃时的等温溶度及其饱和溶液的折光率,密度值测定结果,绘制出相应的溶度图和组成-折光率、组成-密度图。该三元体系内形成一个组成为 MgSO₄ • CO(NH₂)₂ • 2H₂O 的新相,该相具异成份溶解性,存在区域为:MgSO₄ 28.78-22.62%; CO(NH₂)₂ 30.71-50.80%。对此新相进行了热分析、红外光谱及 X-射线粉末衍射分析等表征。

关键词: 三元体系 相平衡 溶解度 硫酸镁 脲

脲[CO(NH₂)₂]既是一种优良的氮素肥料,又是许多无机盐类的良好配体。因而研究含脲的盐水多元体系的相化学具有发展多元复合肥料和基础化学的双重意义。四元体系K₂SO₄-Mg-SO₄-CO(NH₂)₂-H₂O 就属于 K-Mg-N 的硫酸盐型脲水体系,其中钾、镁及其平衡阴离子 SO⁴ 都具有良好的植物生理作用^[1]。该四元体系的三个边界三元体系中,K₂SO₄-MgSO₄-H₂O 三元体系在 25 C 时的溶度已有报道^[2],K₂SO₄-CO(NH₂)₂-H₂O 体系在 25 C 时的溶度已由我们测定^[3],而 另一体系 MgSO₄-CO(NH₂)₂-H₂O 在文献中只有 30 C 时的研究^[2,4],有关新相组成的文献报道各 有差异,有 MgSO₄·CO(NH₂)₂·3H₂O(记作 1.1.3 相)和 MgSO₄·CO(NH₂)₂·2H₂O(1.1.2)及 MgSO₄·4CO(NH₂)₂·H₂O(1.4.1),缺乏 25 C 时的数据。鉴于镁脲成配作用比较复杂且随温度 变化较大,我们首先测定三元体系 MgSO₄-CO(NH₂)₂·H₂O 在 25 C 时的溶度图,并对形成的新相 进行了表征。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

MgSO₄、CO(NH₂)₂和其他分析试剂均为国产 A.R. 级。

岛津-440 型红外光谱仪;2400 型元素分析仪;理学 D/max-3C 型自动 X-射线衍射仪(日); DSC910 和 TGA 热分析仪;WZS-I 阿贝折射仪;XPT-6 偏光显微镜。

1.2 相关系测定步骤

1

三元体系的复体采用计量试剂配样,置于恒温槽(温度 25.00±0.05℃)中搅拌平衡,测定 液相折光率,表明体系在两周后达到平衡,在 20 天以后取液样分析组成,测定折光率、密度。同 时取湿渣分析组成,通过 Schreinemakers 法确定固相,并辅以显微镜鉴定佐证。

收稿日期:1996-07-04。 收修改稿日期:1997-06-12。

陕西省教委专项科研基金资助课题。

丶 通讯联系人。

第一作者:张逢星,男、42岁,副教授;研究方向:物理无机化学、主要领域为溶剂体系的相平衡和相化学。

^{•*} 西北大学硕士研究生,现在通讯地址:华南理工大学应用化学系。

组成分析:Mg²⁺含量采用 EDTA 配位滴定法测定^[4]; 脲含量测定同前报道^[3]。

1.3 新相表征

在相图指导下合成该体系中存在的新相化合物,进行元素分析、热分析、红外光谱和 X-射 线衍射分析等。

2 结果与讨论

2.1 三元体系 MgSO₄-CO(NH₄)₄-H₂O 在 25 ℃时的相图

三元体系 MgSO₄-CO(NH₂)₂-H₂O 在 25℃时关键点溶度与饱和溶液性质数据列于表 1 中, 绘制成该体系的溶度图(图 1),饱和溶液的折光率-组成图(图 2)和密度-组成图(图 3)。

由图 1 可见,该体系在 25℃时形成一个三 元化合物 MgSO₄ • CO(NH₂)₂ • 2H₂O(简写为 1:1:2,记作 S₁)。该体系溶度图上有 3 支单 饱和线,分别对应于形成的上述新相和两个组 份化合物(或其水合物)。这 3 支曲线两两交于 2 个三元无变量点 *p* 和 *e*。*p* 点落在其对应组分 范围之外,是转溶型无变量点,同理可判断 *e* 为共饱型三元无变量点,相反应可表示为;

p:1(组成为 p)+MgSO4 • 7H2O=MgSO4 • CO(NH2)2 • 2H2O+H2O

e: l(组成为e)=MgSO(· CO(NH₂))

 $\cdot 2H_2O + CO(NH_2)_2 + H_2O$

从化合物组成相图点(S₁)与水点(H₂O)连 线不经过化合物对应的溶度线(pe),可见该三 元化合物为不一致溶解化合物,在水中发生下 述的反应:



图 1 三元体系在 25 C时的溶度图

Fig. 1 Isothermal solubility diagram of ternary system at 25 C

MgSO₁ · CO(NH₂)₂ · 2H₂O(s) + H₂O → MgSO₁ · 7H₂O(s) + 1(饱和溶液)

从对应于 MgSO4 • 7H2O 和 CO(NH2)2 的两支溶度曲线可见,由于两组份间有强烈的成配 作用(形成三元化合物),因此每一种组份对另一种组份都呈现盐溶作用,形成配合物更易进入 溶液中。图 2 和图 3 所示性质曲线与溶度图有明显的对应关系。

No.	composition of solution %wt.		composition of residue			density		
					refraction	indice	solid phase	
	MgSO4	CO(NH ₂) ₂	MgSO4	CO(NH2)2	(7 ₂₅)	(g • cm ⁻³)	m equilionum	
1	26.80	0.00			1, 3879	1.3238	MgSO4 + 7H2O	
7	28.78	30.71	38.80	17, 44	1.4477	1. 4307	MgSO4 • 7H2O+S1	
13	22.62	50, 80	30.10	47,60	1.4759		$S_1 + CO(NH_2)_2$	
19	0.00	53, 94	_	_	1. 4188	1.1574	CO(NH ₂):	

	表↓ 二元体系 MgSO(~CO(NH1),-H2O 在 25℃时的溶度研究数据
Table 1	Isothermal Solubility Data of Ternary System MgSO ₄ -CO(NH ₁) ₁ -H ₂ O at 25 C

 $S_1 = MgSO_4 + CO(NH_2)_2 + 2H_2O$



与文献^[2,4]相比,虽然都有新相生成但结果略有差异,未见到文献^[2]中报道院 MgSO₄•CO(NH₂)₂•3H₂O,而是MgSO₄•CO(NH₂)₂•2H₂O,这点与文献^[4]相同,但未得到其中 所述的MgSO₄•4CO(NH₂)₂•H₂O(亚稳)。新相化合物存在范围对比如下:

25 C MgSO₄ 28. 78-22. 62 % wt. ; CO(NH₂)₂ 30. 71-50. \$0 % wt.

30 C MgSO₁ 28, 32-20, 96 % wt. ; CO(NH₂)₂ 20, 80-53, 09 % wt.

可见1:1:2型化合物在较高温度下存在范围更大一些。

2.2 新相 MgSO, ·CO(NH₂)₂·2H₂O 的表征

2.2.1 新相的制备与组成

在相图指导下,配制对应于三元化合物新相单饱区中的复体组成,长时间反应平衡后,取 出固样,保温(25℃)下用滤纸挤压,多次更换滤纸吸去母液,制得压干试样。化学分析测定新相 组成,水用差减法求得,用元素分析结果佐证,数据见表 2。结果表明新相的组成和相图结线法 确定的组成一致,即新相组成为 MgSO, • CO(NH₂)₂ • 2H₂O。

表 2	新相 MgSO4・	CO(NH ₂) ₂ +	2H,0	组成确定数据
-----	-----------	-------------------------------------	------	--------

composition		chemical analysis		el	ementary analy	sis
% wt.	MgSO4	CO(NH ₂) ₂	H2O	с	н	N
caltd. result	55. 61	27.74	16.65	5,55	3.72	12.94
expt. result	55.87	27.43	16.70	6.66	4.79	13 11

Table 2 Component Data of the New Phases in the Ternary System

2.2.2 新相的热分析

新相 MgSO, • CO(NH₂): • 2H₂O 在氦气保护下以 10 C • min⁻¹的升温速率将样品置于铝 四中从 40 C 加热到 600 C 时所记录的 TGA 和 DSC 曲线。TGA 热分析数据见表 3。

2.2.3 新相的红外光谱

图 4 绘出用 KBr 压片法得到的 MgSO₄ · CO (NH₂)₂ · 2H₂O 和组份 MgSO₄ · 7H₂O、CO(NH₂)₂的红外光谱图。

第 13 卷

参照文献^[5],从图 4(b)所示,羰基伸缩频率为 1670 cm⁻¹,低于脲的羰基同类吸收(1683 cm⁻¹)且-NH₂ 伸缩频率没有明显变化,位于(3500、3350 cm⁻¹)。可见,从红外光诸分析角度考察,在 MgSO₄ • CO(NH₂)₂ • 2H₂O 中脲可能是通过其羰基氧原子与镁离子配位。

表 3 MgSO, ·CO(NH,), ·2H,O的TGA 数据

Table 3 TGA Data of the MgSO₄ · CO(NH₁)₁ · 2H₁O

temp erature band	residues	(%wi.)	decomposition
(0)	calcd.	expt.	products
75~135	91.48	91. 54	Mg\$04 • CO(NH2)2 • 2H2O
$137 \sim 204$	77.81	78.90	$1/2MgSO_4 \cdot 1/2MgCO_3 \cdot 1/2(NH_4)_2SO_4$
204~449	47.28	48,9 F	1/2MgSO ₄ • 1/2MgCO ₃







图 4 红外光谱图 Fig. 4 IR of (a)MgSO4 · CO(NH₂); · 2H₂O; (b)MgSO4 · 7H₂O; (c)CO(NH₂)₂

2.2.4 新相的 X-射线粉末衍射结果

表 4 是化合物 MgSO₄ • CO(NH₂)₂ • 2H₂O 的 X-射线粉末衍射数据。实验条件为 Cu 靶加石 墨晶体单色器,管压 40kV,管流 40 mA,狭缝 DS、RS、SS 分别为 1°,分析结果经计算机检索证明 为一新化合物。

	Table 4	Х-гау	Diffraction	Analysis of	MgC1 ₁ • C	O(NH ₁) ₁ ·	4H10	
No.	đ	1/1,	No.	đ	1/1.	No.	đ	1/1.
1	10. 250	10 0	12	4. 085	51	23	2.709	8
2	6.825	5	13	3, 998	8	24	2.598	6
3	6.163	15	14	3.860	59	25	2.552	10
4	6.026	7	15	3.805	7	26	2. 492	15
5	5.855	4	16	3. 361	B	27	2.296	11
6	5.248	1 2	17	3.523	16	28	2.264	14
7	5.110	8	18	3. 404	45	29	2.167	7
8	4.813	21	19	3. 204	17	30	2.[4]	11
9	4.526	4	20	3.010	23	31	1.883	6
10	4.333	7	21	2. 934	31			
11	4.263	2 2	22	2.761	28			

表 4 新相 MgCl₁ · CO(NH₁)1 · 4H₁O 的 X-射线衍射数据

考文献

维普资讯 http://www.cqvip.com

- [1] 黄竹根,化肥工业,1976,3,56-59.
- [2] Linke, W. F. Solubilities Inorganic and Metal-Organic Compounds, 4th ed; American Chemical society: Washington D.
 C. 1865, 2. 4686, 1595.
- [3]张逢星、魏小兰、周 霞等、高等学校化学学报、1997,18(4),605、
 - [4] Ternbotov, B. K. Uch. Zap. Mosk. Obl. Pedagag-Inst., 1966, 236, 22-5.
- [5] 中国科学院青海盐湖研究所, 卤水和盐的分析方法, 北京;科学出版社, 1888, 33-57.
- [6] 中本一雄著,黄德如等译,无机和配位化合物的红外和拉曼光谱.北京:化学工业出版社.1887.299.

A STUDY ON THE ISOTHERMAL SOLUBILITY OF MgSO₄-CO(NH₂)₂-H₂O TERNARY SYSTEM AT 25°C

Zhang Fengxing Wei Xiaolan Guo Zhizhen Shi Qizhen (Department of Chemistry, Northepest University, Xi' an 710069)

MgSO₄-CO (NH₂)₂-H₂O ternary system, as a boundary ternary system of quaternary system K₂SO₄-MgSO₄-CO (NH₂)₂-H₂O, has been investigated by isothermal method at 25°C. Its phase diagram and properties (refraction indices and densities)-composition diagrams have been constructed. There is a new ternary solid phase being formed, MgSO₄ · CO(NH₂)₂ · 2H₂O, which is incongruent-ly. The compositions of the two eutonic points are 28.78, 22.62 %wt. for MgSO₄; 30.71, 50.80 %wt. for CO(NH₂)₂. The compound has been studied by IR, TGA and X-ray diffraction.

Keywords	ternary system	phase diagram	solubility	magnesium sulfate	urea
----------	----------------	---------------	------------	-------------------	------

......