

## 二价阳离子甲酸盐热分解行为研究

陈维钧 林景臻 林树坤  
(化学系)

**提 要** 本文用 TG-DTG-DTA 技术研究了二价阳离子(Mg、Ca、Sr、Ba、Cu、Zn、Cd、Mn、Co 和 Ni)甲酸盐热分解行为. 结果表明二价阳离子甲酸盐热分解的产物有五种类型.

**关键词** 二价阳离子甲酸盐; 热分解; 热重法; 差热分析

二价甲酸盐的正离子分布于元素周期表五个主族中, 它们之间存在着电子结构上的差异, 与甲酸反应形成甲酸盐时结合力也不同, 因此, 可能引起二价甲酸盐热分解产物的多样性. 为了探明这些问题, 本文用 TG-DTG-DTA 技术研究了二价阳离子(Mg、Ca、Sr、Ba、Cu、Zn、Cd、Mn、Co、Ni)甲酸盐的热分解行为.

### 1 实验部分

#### 1.1 样品的制备

碳酸盐或氢氧化物与甲酸(均为 AR 级)以 1:2 摩尔比在二次蒸馏水溶液中直接反应, 然后在恒温箱中缓慢蒸发, 待析出晶体后, 经抽滤吸干.

#### 1.2 实验仪器和实验条件

TG-DTG 采用美国 PE 公司 TGA7 型热重分析仪, 铂坩埚.

DTA 采用 PE 公司 DTA1700 型差热分析仪, 铂坩埚, 以  $\alpha$ -氧化铝作为参比物.

样品的热分解均在氮气和空气气氛中进行, 气流流量为 40ml/min, 样品重量在 10.3~10.8mg 之间, 升温速率均为 10℃/min.

数据和图形用 PE-3700 数据站处理.

### 2 结果与讨论

#### 2.1 二水甲酸镁和二水甲酸锌的热分解行为

二水甲酸镁和二水甲酸锌的热分解行为十分相似. 图 1 仅绘出  $Mg(HCOO)_2 \cdot 2H_2O$  的 TG-DTG 和 DTA 曲线(实线为氮气气氛, 虚线为空气气氛). 由实验曲线读出的各分解阶段的温度和相应的失重残余数据列于表 1.

镁、锌甲酸盐 TG 失重残余百分率的实验值与理论计算值很接近. 可见  $Mg(HCOO)_2 \cdot 2H_2O$  的热分解过程是先脱水形成  $Mg(HCOO)_2$ . 由 DTA 曲线看出,  $Mg(HCOO)_2$  在 280℃ 附近发生固相转变, 然后再分解生成  $MgO$ 、 $H_2O$  和  $CO$ . 由 DTA 曲线可以看出  $Zn(HCOO)_2 \cdot 2H_2O$  的热分解是先脱水形成  $Zn(HCOO)_2$ , 接着  $Zn(HCOO)_2$  分解形成  $ZnO$ 、 $H_2O$  和  $CO$ .

表 1  $Mg(HCOO)_2 \cdot 2H_2O$  和  $Zn(HCOO)_2 \cdot 2H_2O$  的热分解阶段和温度范围

| 分解阶段  | 气氛    | 分解温度范围 / °C |             | 失重残余百分率 / % |       |
|---|-------|-------------|-------------|-------------|-------|
|   |       | TG          | DTG         | 实验值         | 理论值   |
| $Mg(HCOO)_2 \cdot 2H_2O \rightarrow Mg(HCOO)_2 + 2H_2O$ | $N_2$ | 136-240     | 136-191-240 | 75.97       | 76.05 |
|   | 空气    | 136-240     | 136-191-240 | 76.04       |       |
| $Mg(HCOO)_2 \rightarrow MgO + H_2O + 2CO$               | $N_2$ | 322-574     | 322-448-574 | 27.36       | 26.81 |
|   | 空气    | 322-574     | 322-448-574 | 27.75       |       |
| $Zn(HCOO)_2 \cdot 2H_2O \rightarrow Zn(HCOO)_2 + 2H_2O$ | $N_2$ | 100-160     | 100-137-160 | 81.07       | 81.19 |
|   | 空气    | 100-170     | 100-137-170 | 81.04       |       |
| $Zn(HCOO)_2 \rightarrow ZnO + H_2O + 2CO$               | $N_2$ | 160-287     | 160-217-287 | 43.49       | 42.52 |
|   | 空气    | 170-300     | 170-245-300 | 42.93       |       |

2.2 甲酸钙、二水甲酸铯和甲酸钡的热分解行为

钙、铯和钡的甲酸盐热分解行为十分类似，图 2 仅画出  $Sr(HCOO)_2 \cdot 2H_2O$  的 TG-DTG-DTA 曲线。由实验曲线读出的各分解阶段的温度和相应的失重残余数据见表 2。

表 2  $Ca(HCOO)_2$ 、 $Sr(HCOO)_2 \cdot 2H_2O$  和  $Ba(HCOO)_2$  的热分解阶段和温度范围

| 分解阶段  | 气氛    | 分解温度范围 / °C |             | 失重残余百分率 / % |       |
|---|-------|-------------|-------------|-------------|-------|
|   |       | TG          | DTG         | 实验值         | 理论值   |
| $Ca(HCOO)_2 \rightarrow CaCO_3 + H_2 + CO$              | $N_2$ | 401-568     | 401-505-568 | 76.91       | 76.89 |
|   | 空气    | 401-553     | 401-498-553 | 76.97       |       |
| $CaCO_3 \rightarrow CaO + CO_2$                         | $N_2$ | 644-803     | 644-767-803 | 43.46       | 43.50 |
|   | 空气    | 634-830     | 634-788-830 | 43.30       |       |
| $Sr(HCOO)_2 \cdot 2H_2O \rightarrow Sr(HCOO)_2 + 2H_2O$ | $N_2$ | 50-155      | 50-100-155  | 83.10       | 83.15 |
|   | 空气    | 55-155      | 55-100-155  | 83.34       |       |
| $Sr(HCOO)_2 \rightarrow SrCO_3 + H_2 + CO$              | $N_2$ | 329-542     | 329-494-542 | 68.90       | 69.10 |
|   | 空气    | 352-542     | 352-487-542 | 69.40       |       |
| $Ba(HCOO)_2 \rightarrow BaCO_3 + H_2 + CO$              | $N_2$ | 351-493     | 351-410-493 | 86.93       | 86.79 |
|   | 空气    | 351-470     | 351-422-470 | 86.98       |       |

钙、铯和钡甲酸盐的 TG 失重残余百分率的实验值与理论计算值十分吻合。同时由 DTA 曲线看到  $Ca(HCOO)_2$  在 200°C 左右有一个很小的吸热峰(熔化)。因此， $Ca(HCOO)_2$  热分解过程是先分解失去  $H_2$  和  $CO$ ，而余下  $CaCO_3$ ，当温度升高时它又分解形成  $CaO$ 。 $Sr(HCOO)_2 \cdot 2H_2O$  在热分解过程中先脱水形成  $Sr(HCOO)_2$ ，在 DTA 曲线上，于 231°C 左右有一个小吸热峰， $Sr(HCOO)_2$  熔化，然后再分解形成  $SrCO_3$ ， $SrCO_3$  在 926°C 左右发生相变，这在 DTA 曲线上也有一个小吸热峰。 $Ba(HCOO)_2$  在 352°C 左右熔化后立即分解形成  $BaCO_3$ ， $BaCO_3$  在 806°C 左右发生相变，这些在 DTA 曲线上都有小吸热峰表现出来。

2.3 甲酸镉的热分解行为

由实验曲线上读出的各阶段分解温度和相应失重残余百分数值列于表 3(图略，下同)。

表 3  $\text{Cd}(\text{HCOO})_2$  的热分解阶段和温度范围

| 分解阶段  | 气氛           | 分解温度范围 / $^{\circ}\text{C}$ |             | 失重残余百分率 / % |       |
|---|--------------|-----------------------------|-------------|-------------|-------|
|   |              | TG                          | DTG         | 实验值         | 理论值   |
| $\text{Cd}(\text{HCOO})_2 \rightarrow \text{CdCO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}$<br>$\text{Cd}(\text{HCOO})_2 \rightarrow \text{CdO} + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}$ | $\text{N}_2$ | 194-315                     | 194-313-315 | 65.47       | 85.13 |
|   | 空气           | 185-315                     | 185-313-315 | 64.60       | 63.42 |
| $\text{CdCO}_3 \rightarrow \text{CdO} + \text{CO}_2$  | $\text{N}_2$ | 362-434                     | 362-398-434 | 63.62       | 63.42 |
|   | 空气           | 355-410                     | 355-382-410 | 63.64       |       |

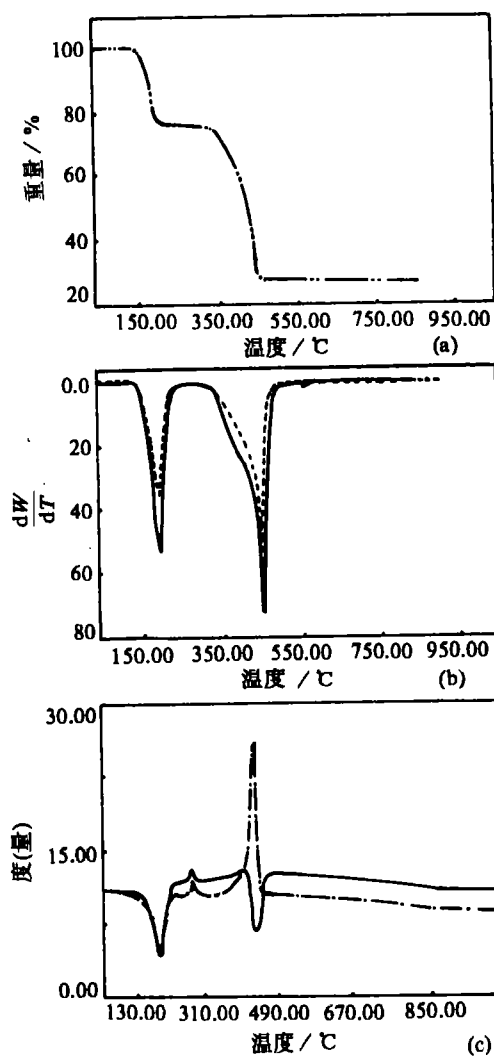


图 1  $\text{Mg}(\text{HCOO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  热分析曲线  
(a) TG; (b) DTG; (c) DTA  
(实线为氮气气氛, 虚线为空气气氛)

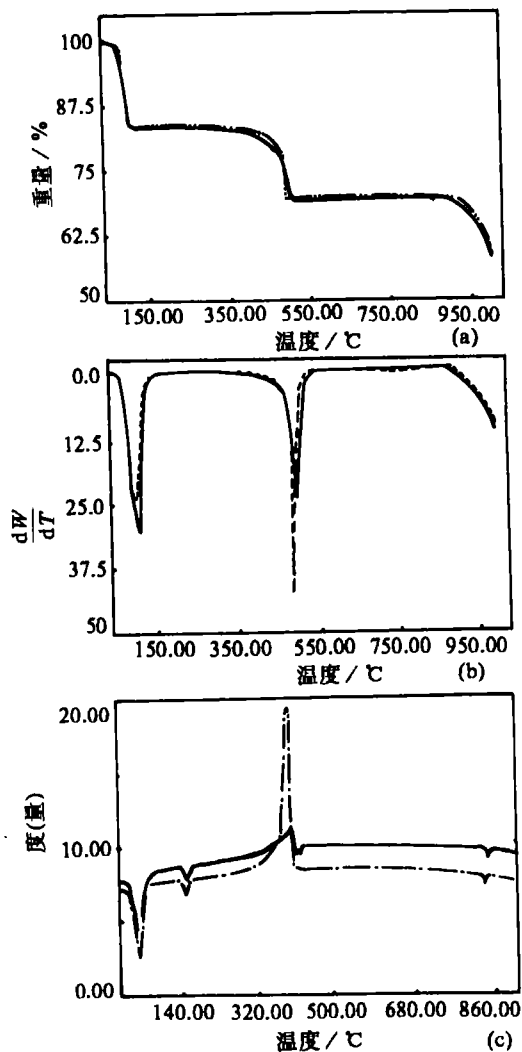


图 2  $\text{Sr}(\text{HCOO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  热分析曲线  
(a) TG; (b) DTG; (c) DTA  
(实线为氮气气氛, 虚线为空气气氛)

$\text{Cd}(\text{HCOO})_3$  第一步分解产物到底是什么? 由 TG 曲线上无法直接计算出. 为此我们把分解产物经 X 射线粉末衍射测定, 证实该分解产物为  $\text{CdCO}_3$  和  $\text{CdO}$  的混合物, 由此可见  $\text{Cd}(\text{HCOO})_3$  在分解过程中同时进行了如下两个反应, 即:  $\text{Cd}(\text{HCOO})_3 \rightarrow \text{CdCO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}$  和  $\text{Cd}(\text{HCOO})_3 \rightarrow \text{CdO} + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}$ . 在空气气氛中以后一个反应为主要反应. 分解生成的  $\text{CdCO}_3$  进一步分解, 形成  $\text{CdO}$  和  $\text{CO}_2$ , 所以  $\text{Cd}(\text{HCOO})_3$  热分解的最终产物为  $\text{CdO}$ .

### 2.4 二水甲酸锰的热分解行为

由实验曲线读出的各阶段分解温度和相应的失重残余值列于表 4.

表 4  $\text{Mn}(\text{HCOO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  热分解阶段和温度范围

| 分解阶段  | 气氛           | 分解温度范围 / °C |             | 失重残余百分率 / % |       |
|---|--------------|-------------|-------------|-------------|-------|
|   |              | TG          | DTG         | 实验值         | 理论值   |
| $\text{Mn}(\text{HCOO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Mn}(\text{HCOO})_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ | $\text{N}_2$ | 109-191     | 109-152-191 | 80.06       | 80.11 |
|   | 空气           | 109-191     | 109-152-191 | 79.83       |       |
| $2\text{Mn}(\text{HCOO})_2 \rightarrow \text{Mn}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} + 4\text{CO} + \text{H}_2$    | $\text{N}_2$ | 191-323     | 191-262-323 | 42.97       | 43.62 |
| $3\text{Mn}(\text{HCOO})_2 \rightarrow \text{Mn}_3\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O} + 6\text{CO} + \text{H}_2$   | 空气           | 191-293     | 191-248-293 | 41.87       | 42.15 |
| $2\text{Mn}_3\text{O}_4 + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow 3\text{Mn}_2\text{O}_3$                             | 空气           | 293-794     |             | 43.58       | 43.62 |

$\text{Mn}(\text{HCOO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  TG 的失重残余百分数的实验值与理论值很接近, 可见  $\text{Mn}(\text{HCOO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  的热分解过程首先是脱水形成  $\text{Mn}(\text{HCOO})_2$ , 形成的  $\text{Mn}(\text{HCOO})_2$  在  $\text{N}_2$  气氛中分解形成  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ , 而在空气气氛中则先分解形成  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ , 然后逐渐变为  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ .

### 2.5 二水甲酸钴的热分解行为

由实验曲线读出的各阶段分解温度和相应的失重残余百分率的数值列于表 5.

表 5  $\text{Co}(\text{HCOO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  的热分解阶段和温度范围

| 分解阶段  | 气氛           | 分解温度范围 / °C |             | 失重残余百分率 / % |       |
|---|--------------|-------------|-------------|-------------|-------|
|   |              | TG          | DTG         | 实验值         | 理论值   |
| $\text{Co}(\text{HCOO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Co}(\text{HCOO})_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ | $\text{N}_2$ | 131-238     | 131-182-238 | 80.28       | 80.53 |
|   | 空气           | 122-214     | 122-181-214 | 80.12       |       |
| $3\text{Co}(\text{HCOO})_2 \rightarrow \text{Co}_3\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2 + 6\text{CO}$   | $\text{N}_2$ | 238-353     | 238-304-353 | 43.68       | 43.24 |
|   | 空气           | 214-341     | 214-293-341 | 43.51       |       |
| $\text{Co}_3\text{O}_4 \rightarrow 3\text{CoO} + \frac{1}{2}\text{O}_2$   | $\text{N}_2$ | 845-938     | 845-894-938 | 40.74       | 40.51 |

$\text{Co}(\text{HCOO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  TG 的失重百分率的实验值与理论计算值十分接近. 由此可见  $\text{Co}(\text{HCOO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  热分解过程首先是脱水形成  $\text{Co}(\text{HCOO})_2$ , 然后在加热过程中形成  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . 在  $\text{N}_2$  气氛中,  $\text{Co}_3\text{O}_4$  进一步分解形成  $\text{CoO}$ , 而在空气气氛中, 其最终产物是  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , 并在 907°C 左右熔化.

### 2.6 二水甲酸镍和甲酸铜的热分解行为

$\text{Ni}(\text{HCOO})_2$  和  $\text{Cu}(\text{HCOO})_2$  的热分解行为相当相似. 由实验曲线上读得的各分解阶段的温度范围及相应的失重残余百分率的数值列于表 6.

表6  $\text{Ni}(\text{HCOO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{Cu}(\text{HCOO})_2$  的热分解阶段和温度范围

| 分解阶段  | 气氛           | 分解温度范围 / °C |             | 失重残余百分率 / % |       |
|---|--------------|-------------|-------------|-------------|-------|
|   |              | TG          | DTG         | 实验值         | 理论值   |
| $\text{Ni}(\text{HCOO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ni}(\text{HCOO})_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ | $\text{N}_2$ | 149-233     | 149-200-233 | 80.37       | 80.51 |
|   | 空气           | 145-233     | 145-200-233 | 80.15       |       |
| $\text{Ni}(\text{HCOO})_2 \rightarrow \text{Ni} + \text{H}_2 + 2\text{CO} + \text{O}_2$                         | $\text{N}_2$ | 260-284     | 260-281-284 | 32.51       | 31.77 |
|   | 空气           | 260-284     | 260-282-284 | 32.85       |       |
| $\text{Ni} + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{NiO}$  | $\text{N}_2$ | 284-479     | 284-413-479 | 40.43       | 40.44 |
|   | 空气           | 284-491     | 284-416-491 | 39.90       |       |
| $\text{Cu}(\text{HCOO})_2 \rightarrow \text{Cu} + \text{H}_2 + \text{CO} + \frac{1}{2}\text{O}_2$               | $\text{N}_2$ | 176-238     | 176-238     | 44.10       | 41.38 |
|   | 空气           | 176-242     | 176-238     | 44.90       |       |
| $\text{Cu} + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{CuO}$  | $\text{N}_2$ | 238-437     | 238-374-437 | 51.61       | 51.80 |
|   | 空气           | 242-511     | 242-391-511 | 51.37       |       |

$\text{Ni}(\text{HCOO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  TG 失重残余百分率的实验值与理论计算值接近, 可见  $\text{Ni}(\text{HCOO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  在加热过程中首先脱水形成  $\text{Ni}(\text{HCOO})_2$ , 接着  $\text{Ni}(\text{HCOO})_2$  热分解, 如果形成金属 Ni, 实验数据与理论值比较偏差约 3% 左右, 为此将分解产物经 X 光物相分析, 发现除了金属 Ni 外还有少量 NiO 相存在. 因此  $\text{Ni}(\text{HCOO})_2$  在 260-284°C 之间热分解产物是 Ni 和 NiO 混合物. 接着 Ni 又被氧化形成 NiO.

$\text{Cu}(\text{HCOO})_2$  TG 失重曲线与  $\text{Ni}(\text{HCOO})_2$  失重曲线十分相似. 其 TG 的失重残余百分率的实验值基本上与理论值相符. 如果  $\text{Cu}(\text{HCOO})_2$  热分解形成金属 Cu, 实验数据与理论值比较偏差约 7% 左右, 为此将分解产物经 X 光物相鉴定, 发现除了金属 Cu 外还有 CuO 相存在, 所以  $\text{Cu}(\text{HCOO})_2$  在 176-242°C 之间热分解产物是 Cu 和 CuO 混合物. 接着 Cu 又被逐步氧化形成 CuO.

从以上十种二价阳离子甲酸盐热分解行为来看, 它们的热分解固相产物有五种不同类型 ( $\text{MO}$ 、 $\text{MCO}_3$ 、 $\text{M}_2\text{O}_3$ 、 $\text{M}_3\text{O}_4$ 、 $\text{M}$ ). 其中铜、镍、镉的固相产物是混合型 ( $\text{MO}+\text{M}$  或  $\text{MO}+\text{MCO}_3$ ), 其余的却是单一型的.

值得注意的是在 DTA 曲线上钙、锶、钡的无水甲酸盐在热分解之前都有一个小吸热峰, 相当于这些盐类的熔融峰, 而在  $\text{Mg}(\text{HCOO})_2$  热分解之前却出现一个放热峰, 只能是固相转变峰.

#### 参考文献

- 1 Deserno U, Haussuhl S. Phase-matchable optical nonlinearity in strontium formate and strontium formate dihydrate. IEEE J Quantum Electronics, 1973, QE-9: 598

## Thermal Decomposition of Divalency Cation Formates

Chen Weijun Lin Jingzhen Lin Shukun

(Department of Chemistry)

**abstract** The thermal decomposition of formates of Mg, Ca, Sr, Ba, Cu, Zn, Cd, Mn, Co and Ni were investigated by thermogravimetry and thermodifferent analysis. The results show that the divalency cation formates were decomposed into five different types.

**Keywords** divalency cation formates; thermal decomposition; thermogravimetry; different thermal analysis