

三种酒石酸镁的合成研究

李欣阳,王海增*

(中国海洋大学化学化工学院,山东 青岛 266100)

摘要:为了开拓镁资源高值化开发的新路径,以六水氯化镁为镁源,分别与 D,L-酒石酸、D-酒石酸、L-酒石酸反应,在温和的条件下一步合成了 3 种酒石酸镁[$\text{Mg}(\text{D,L-tart})(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (I)、 $\text{Mg}(\text{D-tart})(\text{H}_2\text{O}) \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ (II)、 $\text{Mg}(\text{D-tart})$ (III)]。结果表明,在常温水溶液体系中合成了产品 $\text{Mg}(\text{D,L-tart})(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (I),最佳合成条件为反应温度 -5°C 、pH 8.00 且体系中乙醇体积分数达到 0.36 时反应 1 h;通过水-乙醇混合溶剂合成了产品 $\text{Mg}(\text{D-tart})(\text{H}_2\text{O}) \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ (II),最佳反应条件为反应温度 60°C 、pH 为 6.00~7.00 且体系内乙醇体积分数达到 0.46 时反应 24 h;分别在温和的水热条件下或水-DMAC 混合溶剂体系中合成无结晶水的产品 $\text{Mg}(\text{D-tart})$ (III),当 DMAC 体积分数达到 0.55 时产物 $\text{Mg}(\text{D-tart})$ (III) 达到最佳产率超过 94%。同时考察了合成条件对产物晶体形貌及收率的影响。

关键词:酒石酸镁;无水酒石酸镁;混合溶剂;水-乙醇;水-DMAC

中图分类号:O69

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2024)02-0184-07

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2024.02.034

Synthesis of three kinds of magnesium tartrate products

LI Xin-yang, WANG Hai-zeng*

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Ocean University of China, Qingdao 266100, China)

Abstract: Focusing on the high-value development of magnesium resources, magnesium chloride hexahydrate is used as magnesium source to react with D, L-tartaric acid, D-tartaric acid, and L-tartaric acid, respectively, to synthesize $\text{Mg}(\text{D,L-tart})(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Product I), $\text{Mg}(\text{D-tart})(\text{H}_2\text{O}) \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ (Product II), and $\text{Mg}(\text{D-tart})$ (Product III) under mild conditions. In the normal temperature aqueous solution system, the product I is synthesized, and the best synthesis conditions for Product I are as follows: reaction temperature is -5°C , pH = 8.00, the ethanol volume fraction in the system reaches 0.36, and the reaction lasts for 1 h. Product II is obtained by using water-ethanol mixing as solvent, and the best reaction conditions are as follows: reaction temperature is 60°C , pH = 6.00–7.00, the ethanol volume fraction in the system is 0.46, and the reaction lasts for 24 hours. Product III can be prepared under mild hydrothermal conditions or water-DMAC mixed solvent system. The best yield of Product III reaches over 94% when the volume concentration of DMAC is 0.55. The influences of the synthesis conditions on the crystal morphology and yield of the products are also investigated.

Key words: magnesium tartrate; anhydrous magnesium tartrate; mixed solvent; H_2O -EtOH; H_2O -DMAC

我国是一个镁资源大国,液态镁资源储量居世界前三位。液态镁资源以氯化镁为主,通常作为海水提钾等工艺的副产物被浪费,乃至污染环境而被称为“镁害”^[1]。解决“镁害”的关键在于寻找高值化开发利用的渠道,瓶颈在于基于廉价镁源的精细化工产品的研发^[2]。

酒石酸镁[$\text{MgC}_4\text{H}_4\text{O}_6$,简称为 $\text{Mg}(\text{tart})$]是一种生物医药化工产品,医学上可用于预防和治疗肾结石,或作为镁补充剂^[3],是一种手性有机-无机杂化致密结构材料,能够在 400°C 高温下保持结构稳定^[4-5]。相近的酒石酸钬、钬、锰等^[6-9]和酒石酸钙、锶、钡等碱土金属盐普遍具有良好的非线性光学性质、铁电性和压电性^[10-14],但酒石酸镁的相关研究较

少,主要作为潜在的海水提钾介质材料而被重视^[13]。

文献[4,18-19]中,主要以四水乙酸镁为镁源,采用水热法或溶胶-凝胶法合成了 9 种不同结构的酒石酸镁,合成温度为 $100\sim 200^\circ\text{C}$,合成条件要求比较高。笔者利用廉价易得的氯化镁为镁源,在温和的条件下分别一步合成了 3 种酒石酸镁[$\text{Mg}(\text{D,L-tart})(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (I)、 $\text{Mg}(\text{D-tart})(\text{H}_2\text{O}) \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ (II)、 $\text{Mg}(\text{D-tart})$ (III)]^[16-17]。

1 实验部分

1.1 主要试剂与仪器

D,L-酒石酸,分析纯,上海阿拉丁生化科技股份有限公司生产;D-酒石酸、L-酒石酸,均为分析

收稿日期:2023-04-20;修回日期:2023-12-11

基金项目:中央高校基本科研业务费专项(201964021);山东省海洋精细化工重点实验室开放基金项目(2020301)

作者简介:李欣阳(2000-),女,硕士生,研究方向为海水镁资源利用,lxy200000@126.com;王海增(1965-),男,博士,教授,研究方向为海水资源化学,通讯联系人,haizwang@ouc.edu.cn。

纯,上海麦克林生化科技有限公司生产;六水氯化镁、氢氧化钠、无水乙醇、*N,N*-二甲基乙酰胺(DMAC)。

Tensor 27 傅里叶变换红外光谱仪、D8 X 射线衍射分析仪,德国布鲁克公司生产;S-4800 扫描电子显微镜,日立高新技术有限公司生产;pH-100 笔式酸度计,上海力辰邦西仪器科技有限公司生产;WKL-702 颗粒图像分析仪,上海仪电物理光学仪器有限公司生产。

1.2 实验方法

1.2.1 D,L-酒石酸为原料的合成方法

称取 3.00 g D,L-酒石酸溶于 30 mL 去离子水, 以与酒石酸物质的量比 1:1 的比例称取 4.07 g 在 60℃ 下烘干 24 h 以上的六水氯化镁固体溶于 20 mL 去离子水。将氯化镁溶液缓慢滴入酒石酸溶液中充分混合。以与酒石酸物质的量比 1:2 的比例称取 1.60 g 氢氧化钠固体溶于 20 mL 去离子水, 将氢氧化钠溶液在 10 min 内缓慢滴入酒石酸与氯化镁的混合溶液, 搅拌反应 24 h。

反应结束后抽滤, 用少量去离子水洗涤 3 次。将滤饼置于培养皿中, 覆盖保鲜膜并戳孔, 于 60℃ 烘箱中干燥 24 h。将干燥的产物粉末分装进样品袋中, 称重记录产物质量。

1.2.2 D-酒石酸为原料的合成方法

以 D-酒石酸进行反应, 将酒石酸、氯化镁和氢氧化钠溶液混合均匀之后, 量取 40 mL 有机溶剂, 缓慢倒入混合溶液中。其余实验步骤与 1.2.1 一致。

1.2.3 数据分析

根据最终产物的 XRD 谱图, 与文献相比对和分析, 得到最终产物的分子组成和相对分子质量。按照下述公式进一步计算产率:

$$\text{产率} = [(m \times N) / (M \times n)] \times 100\% \quad (1)$$

式中: m 为最终产物质量; n 为产物的相对分子质量; N 为指定反应物的相对分子质量; M 为指定反应物的反应物质量。

1.2.4 结构表征

XRD 测定条件: 铜靶, 电压为 40 kV, 电流为 100 mA, 步长为 0.02°, 扫描范围 2θ 为 5~70°, 扫描速度为 4°/min。SEM 测定条件: 通过 S-4800 扫描电镜对样品表面形貌进行观察, 加速电压为 10.0 kV。

2 结果与讨论

2.1 $\text{Mg}(\text{D,L-tart})(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}(\text{I})$ 的合成

文献[4]中报道的 $\text{Mg}(\text{D,L-tart})(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot$

$3\text{H}_2\text{O}(\text{I})$ 的合成方法为: 将 1.00 mmol D,L-酒石酸与四水乙酸镁溶于 10 mL 去离子水中, pH=4, 以 20 mL 闪烁瓶为容器, 在 100℃ 下水热反应 48 h, 于 60℃ 烘干, 得到产物。

2.1.1 反应时间对 $\text{Mg}(\text{D,L-tart})(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}(\text{I})$ 产率的影响

考察了常温水溶液体系下不同反应时间对 $\text{Mg}(\text{D,L-tart})(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}(\text{I})$ 合成的影响, 实验方法同 1.2.1。选取质地均一的产品进行 XRD 表征, 结果如图 1 所示, 所有峰都与文献[15]中报道的 $\text{Mg}(\text{D,L-tart})(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 一致, 确认产物为 $\text{Mg}(\text{D,L-tart})(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}(\text{I})$ 。其产率分析结果如图 2 所示。

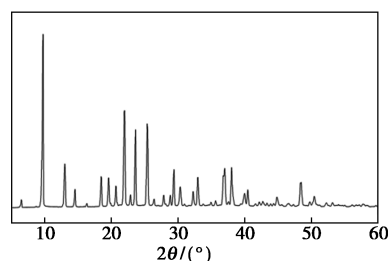
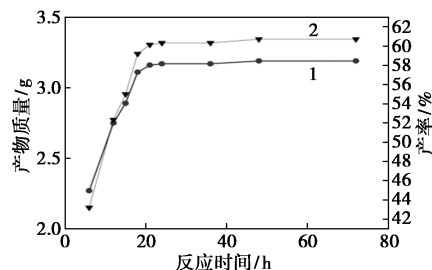


图 1 产物 I XRD 图谱



1—产物质量; 2—产率

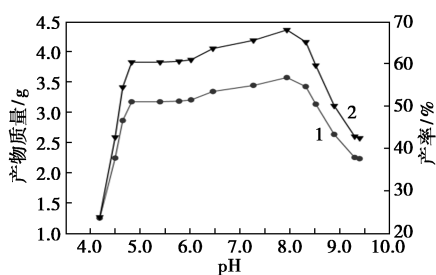
图 2 反应时间对

$\text{Mg}(\text{D,L-tart})(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}(\text{I})$ 的影响

由图 2 可知, 反应进行到第 21~72 h 的区间内, 产物质量和产率没有明显变化, 可以认为在 21 h 之后反应进行完全。

2.1.2 pH 对 $\text{Mg}(\text{D,L-tart})(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}(\text{I})$ 产率的影响

以 5 mol/L 的 NaOH 溶液调节酒石酸-氯化镁反应溶液的 pH, 随后补充去离子水至 70 mL, 其余实验方法同 1.2.1。考察了不同反应 pH 对 $\text{Mg}(\text{D,L-tart})(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}(\text{I})$ 合成的影响。取质地均一的产品测定 XRD 图同图 1, 确定产物为 $\text{Mg}(\text{D,L-tart})(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}(\text{I})$ 。其产率分析结果如图 3 所示。



1—产物质量;2—产率

图 3 反应 pH 对

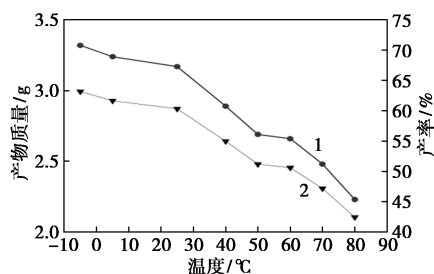
$\text{Mg}(\text{D,L-tart})(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (I) 的影响

由图 3 可知,当 $4 < \text{pH} < 4.8$ 时,产率随着 pH 的增高而快速增加;当 $4.8 < \text{pH} < 6.0$ 时,产率相对稳定;当 $6.00 < \text{pH} < 8.00$ 时,随着 pH 的升高,产率缓慢提高,并最终在 $\text{pH} = 8.00$ 时达到最佳;当 $8.00 < \text{pH} < 9.40$ 时,产率随着 pH 的增加而快速降低。综上所述,该反应方法中 $\text{pH} = 8.00$ 是 D,L-酒石酸镁产品的最佳合成条件。

除此之外,当 pH 处于 4.80~6.00 区间内,产率浮动较小。在其他的合成条件中,选择恰好中和酒石酸的反应物比例时,反应物溶液的 pH 在此区间内,因此是一个合理的非对照的实验条件。

2.1.3 温度对 $\text{Mg}(\text{D,L-tart})(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (I) 产率的影响

以恒温冰箱、冰袋、集热式磁力搅拌器提供温度环境,其余实验方法同 1.2.1。考察了反应温度对 $\text{Mg}(\text{D,L-tart})(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (I) 合成的影响,取 60°C 下合成的产物进行 XRD 表征,结果同图 1,确认产物为 $\text{Mg}(\text{D,L-tart})(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (I),其产率分析结果如图 4 所示。



1—产物质量;2—产率

图 4 反应温度对

$\text{Mg}(\text{D,L-tart})(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (I) 的影响

由图 4 可知,在该反应条件下, $\text{Mg}(\text{D,L-tart})(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (I) 的产量随着反应温度的升高而明显降低,表明高温不利于该产物的生成。考虑到温度低于 -5°C 以后反应溶液将结冰,综合实验的复

杂程度,选择 25°C 作为兼顾合成方法复杂度与产率的反应温度。不同反应温度下合成的 $\text{Mg}(\text{D,L-tart})(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (I) 产物形貌如图 5 所示。

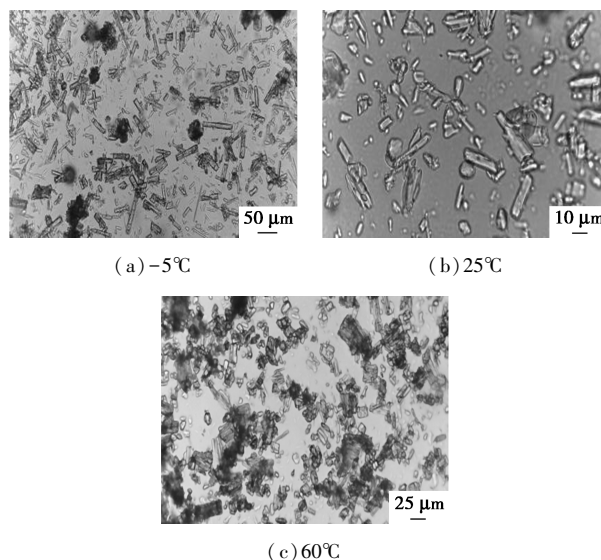


图 5 不同温度下

$\text{Mg}(\text{D,L-tart})(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (I) 产物的形貌

由图 5 可知,随着反应温度的升高,晶体的颗粒尺寸逐渐缩小,从 -5°C 时的 $50 \mu\text{m}$ 到 60°C 时的不到 $20 \mu\text{m}$,形状从条状变成颗粒状。

2.1.4 乙醇溶剂对 $\text{Mg}(\text{D,L-tart})(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (I) 产率的影响

以 D,L-酒石酸为反应物,选择乙醇作为掺入的有机溶剂,其他反应条件与 1.2.1 一致。对 2 种溶剂掺入下合成的质地均一产物进行 XRD 表征,结果同图 1,证明在该条件下合成的产物就是 $\text{Mg}(\text{D,L-tart})(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (I)。产率分析结果如表 1、表 2 所示。

表 1 溶剂水用量为 70 mL 时乙醇用量对产物 $\text{Mg}(\text{D,L-tart})(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (I) 的影响

| EtOH 用量/mL | 10 | 20 | 30 | 40 | 50 | 60 | 70 |
|------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 体积分数 | 0.13 | 0.22 | 0.30 | 0.36 | 0.42 | 0.46 | 0.50 |
| 产物质量/g | 3.20 | 3.27 | 3.61 | 3.82 | 3.80 | 3.84 | 3.83 |
| 产率/% | 60.96 | 62.30 | 68.78 | 72.78 | 72.40 | 73.16 | 72.97 |

表 2 总溶剂用量为 110 mL 时乙醇用量对产物 $\text{Mg}(\text{D,L-tart})(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (I) 的影响

| EtOH 用量/mL | 40 | 50 | 60 | 70 | 80 |
|------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 体积分数 | 0.36 | 0.45 | 0.55 | 0.64 | 0.73 |
| 产物质量/g | 3.82 | 3.81 | 3.84 | 3.82 | 3.84 |
| 产率/% | 72.78 | 72.59 | 73.16 | 72.78 | 73.16 |

由表 1 可知,在水用量固定为 70 mL 时,随着乙

醇用量的增加,产物产率也随之增加,直至乙醇用量达到 40 mL 后达到稳定,产率约为 73.00%。由表 2 可知,在乙醇与水总体积用量固定为 110 mL 的基础上,当乙醇体积分数不小于 0.36 时,产物的产率也基本保持一致。

因此,最佳溶剂配比是 40 mL 乙醇与 70 mL 水的混合。

40 mL 乙醇掺入时的 $\text{Mg}(\text{D}, \text{L-tart})(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}(\text{I})$ 的形貌如图 6 所示。

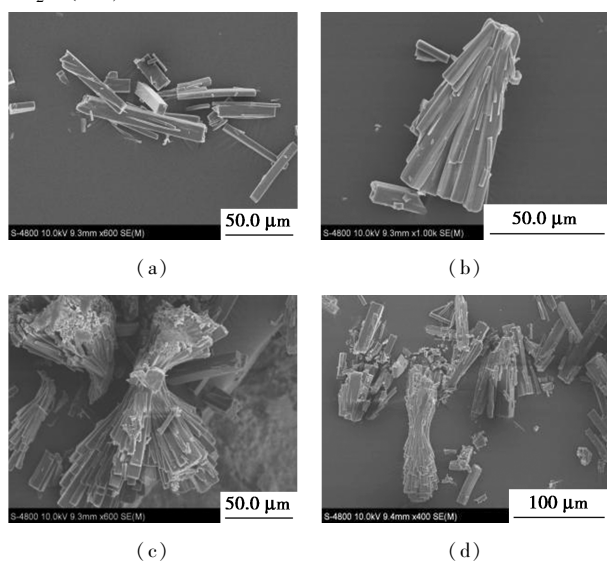


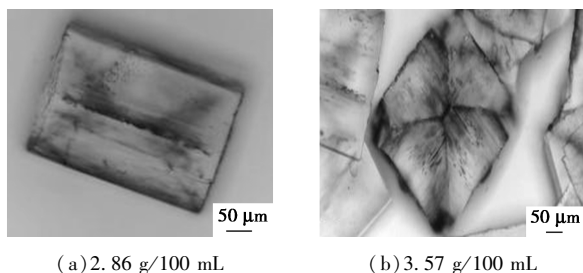
图 6 40 mL 乙醇掺入时的

$\text{Mg}(\text{D}, \text{L-tart})(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}(\text{I})$ 的形貌

由图 6 可知, $\text{Mg}(\text{D}, \text{L-tart})(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}(\text{I})$ 晶体呈现簇状,由细长条状的晶体扇形汇聚生长而成,长度可以超过 50 μm 。同时也观察到了有 2 片或更多的晶簇从中心点向两边乃至四角发散,呈现直线型或 X 型,长度可达 100 μm 。

2.1.5 不同形貌产物 $\text{Mg}(\text{D}, \text{L-tart})(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}(\text{I})$ 的合成

以 D-酒石酸和 L-酒石酸为反应物,分别配制 2 种酒石酸的反应溶液后,静置 1d,再将 2 种酒石酸溶液混合,静置反应 72 h。其余实验方法同 1.2.1。不同浓度下的产物 $\text{Mg}(\text{D}, \text{L-tart})(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}(\text{I})$ 的形貌如图 7 所示,浓度以反应物酒石酸用量 ($\text{g}/100 \text{ mL}$) 计。



(a) 2.86 g/100 mL

(b) 3.57 g/100 mL

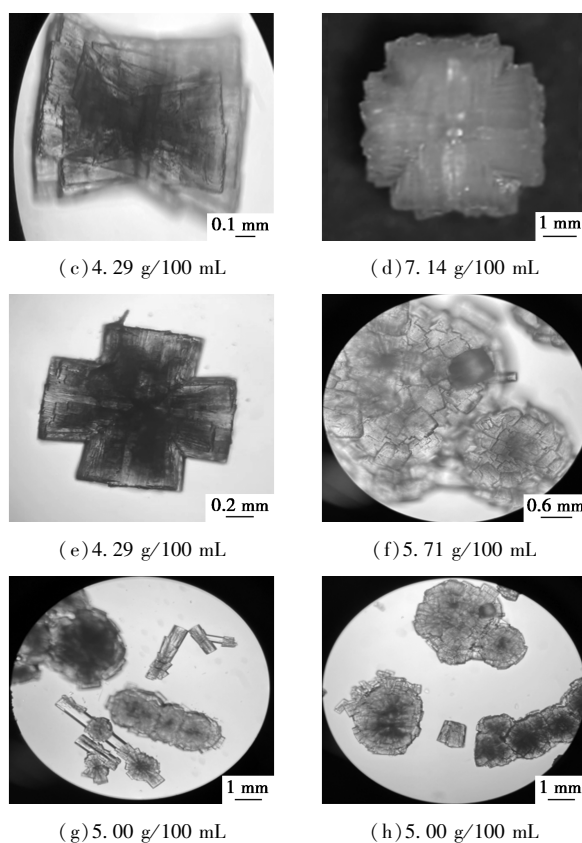


图 7 产物 $\text{Mg}(\text{D}, \text{L-tart})(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}(\text{I})$ 的形貌

由图 7 可知,通过调节反应物浓度,可以选择性获取多种不同形貌的 $\text{Mg}(\text{D}, \text{L-tart})(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}(\text{I})$ 晶体产物。

2.2 $\text{Mg}(\text{D-tart})(\text{H}_2\text{O}) \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}(\text{II})$ 的合成

文献[4]中报道的 $\text{Mg}(\text{D-tart})(\text{H}_2\text{O}) \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}(\text{II})$ 的合成方法为:将 1.00 mmol D-酒石酸与四水乙酸镁溶于 10 mL 去离子水中, $\text{pH}=4$,以 23 mL 聚四氟乙烯内衬的反应釜为容器,在 100 $^{\circ}\text{C}$ 下水热反应 48 h,于 60 $^{\circ}\text{C}$ 烘干,得到产物。

2.2.1 反应时间与反应物浓度共同对 $\text{Mg}(\text{D-tart})(\text{H}_2\text{O}) \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}(\text{II})$ 产率的影响

考察了不同质量浓度下 $\text{Mg}(\text{D-tart})(\text{H}_2\text{O}) \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}(\text{II})$ 反应时间的影响,选择质地均一的产物进行 XRD 表征,如图 8 所示,所有的峰都与文献[4]

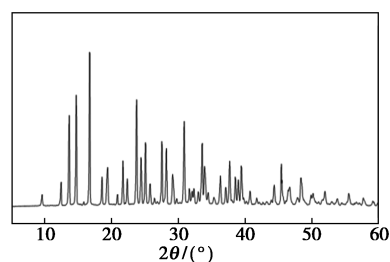
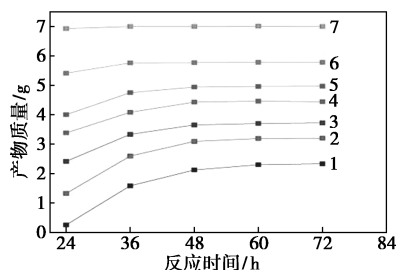


图 8 产物 $\text{Mg}(\text{D-tart})(\text{H}_2\text{O}) \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}(\text{II})$ XRD 图谱

报道的 $\text{Mg}(\text{D-tart})(\text{H}_2\text{O}) \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ 一致, 确认产物为 $\text{Mg}(\text{D-tart})(\text{H}_2\text{O}) \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}(\text{II})$ 。产率分析结果如图 9 所示。



1—5.00 g/100 mL; 2—5.71 g/100 mL; 3—6.43 g/100 mL;
4—7.14 g/100 mL; 5—7.86 g/100 mL; 6—8.57 g/100 mL;
7—10.00 g/100 mL

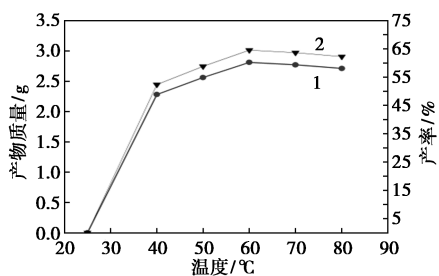
图 9 反应浓度-时间对产物

$\text{Mg}(\text{D-tart})(\text{H}_2\text{O}) \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}(\text{II})$ 的影响

由图 9 可知, 随着反应物浓度的增长, 反应速度明显加快; 时间推进到 60~72 h 时, 所有条件下的反应都达到了平衡。因此, 在纯水溶液中合成 $\text{Mg}(\text{D-tart})(\text{H}_2\text{O}) \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}(\text{II})$, 宜选 72 h 作为反应时间。

2.2.2 温度对 $\text{Mg}(\text{D-tart})(\text{H}_2\text{O}) \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}(\text{II})$ 产率的影响

以 D-酒石酸为反应物, 其余实验方法同 1.2.1。测定 60℃ 下的产物的 XRD 同图 8, 确认产物为 $\text{Mg}(\text{D-tart})(\text{H}_2\text{O}) \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}(\text{II})$ 。考察了不同温度对 $\text{Mg}(\text{D-tart})(\text{H}_2\text{O}) \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}(\text{II})$ 合成的影响, 结果如图 10 所示。



1—产物质量; 2—产率

图 10 反应温度对

$\text{Mg}(\text{D-tart})(\text{H}_2\text{O}) \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}(\text{II})$ 的影响

由图 10 可知, 当反应温度在室温 25~60℃ 之间时, 产物 $\text{Mg}(\text{D-tart})(\text{H}_2\text{O}) \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}(\text{II})$ 的产率随着温度的提高而增加; 在反应温度为 60℃ 时, 产率达到最佳。

60℃ 下合成的产物 $\text{Mg}(\text{D-tart})(\text{H}_2\text{O}) \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}(\text{II})$ 的形貌如图 11 所示。

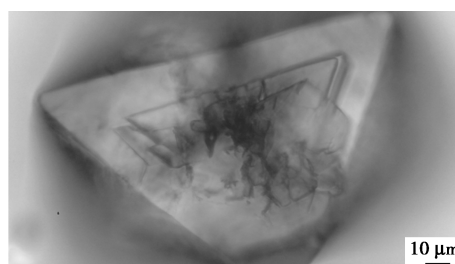


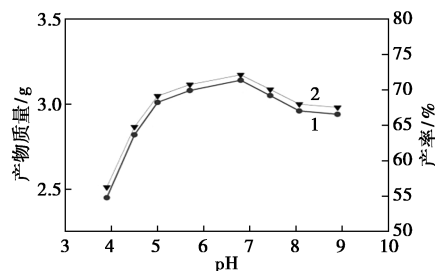
图 11 60℃ 下合成的产物

$\text{Mg}(\text{D-tart})(\text{H}_2\text{O}) \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}(\text{II})$ 的形貌

由图 11 可知, 该方法合成的晶体具有特征性形貌, 呈现光滑的八面体形, 表面光滑且高度均一, 单个规整的八面体晶体的最长边长约为 100 μm。

2.2.3 pH 对 $\text{Mg}(\text{D-tart})(\text{H}_2\text{O}) \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}(\text{II})$ 产率的影响

反应溶液配制同 1.2.2, pH 调节方法同 2.1.2。选取形貌均一产物测定 XRD 谱图同图 8, 确认产物为 $\text{Mg}(\text{D-tart})(\text{H}_2\text{O}) \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}(\text{II})$ 。考察了不同反应 pH 对 $\text{Mg}(\text{D-tart})(\text{H}_2\text{O}) \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}(\text{II})$ 合成的影响, 结果如图 12 所示。



1—产物质量; 2—产率

图 12 反应 pH 对

$\text{Mg}(\text{D-tart})(\text{H}_2\text{O}) \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}(\text{II})$ 的影响

由图 12 可知, 在 $\text{pH} < 5.00$ 时, $\text{Mg}(\text{D-tart})(\text{H}_2\text{O}) \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}(\text{II})$ 的产率随着 pH 的增加而快速增加; 在 pH 为 5.00~6.80 的区间内增速放缓; 在 $\text{pH} = 6.80$ 时达到最高产率; 在 $\text{pH} > 6.80$ 时, 产率随着 pH 的增加而降低。

2.2.4 EtOH 溶剂掺入对 $\text{Mg}(\text{D-tart})(\text{H}_2\text{O}) \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}(\text{II})$ 产率的影响

反应溶液配制同 1.2.2, 其余实验方法同 2.1.4, 选取形貌均一产物测定 XRD 表征同图 8, 确认产物为 $\text{Mg}(\text{D-tart})(\text{H}_2\text{O}) \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}(\text{II})$ 。结果如表 3、表 4 所示。

由表 3、表 4 可知, 乙醇的用量和使用比例都能够极大促进产物 $\text{Mg}(\text{D-tart})(\text{H}_2\text{O}) \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}(\text{II})$ 的生成。水的用量固定为 70 mL 时, 产率随着乙醇用

表3 溶剂水用量为70 mL时乙醇用量对产物
Mg(D-tart)(H₂O)·1.5H₂O(II)的影响

| EtOH 用量/mL | 20 | 30 | 40 | 50 | 60 | 80 |
|------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 体积分数 | 0.22 | 0.30 | 0.36 | 0.42 | 0.46 | 0.53 |
| 产物质量/g | 2.69 | 2.88 | 3.01 | 3.14 | 3.32 | 3.34 |
| 产率/% | 61.86 | 66.23 | 69.22 | 72.21 | 76.35 | 76.81 |

表4 总溶剂用量为110 mL时乙醇用量对产物
Mg(D-tart)(H₂O)·1.5H₂O(II)的影响

| EtOH 用量/mL | 40 | 50 | 60 | 70 | 80 |
|------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 体积分数 | 0.36 | 0.45 | 0.55 | 0.64 | 0.73 |
| 产物质量/g | 3.01 | 3.41 | 3.77 | 3.96 | 4.01 |
| 产率/% | 69.22 | 78.42 | 86.70 | 91.07 | 92.22 |

量的增加而增加,但当乙醇体积分数达到0.46后,增长基本停止,可认为是最佳溶剂配比;当使用的溶剂总体积固定在110 mL时,随着乙醇体积分数增加、溶剂水体积分数减少,反应物水溶液被浓缩,产率也快速增长,在乙醇体积分数达到0.55~0.64时反应达到平衡。

40 mL乙醇掺入时产物Mg(D-tart)(H₂O)·1.5H₂O(II)的形貌如图13所示。

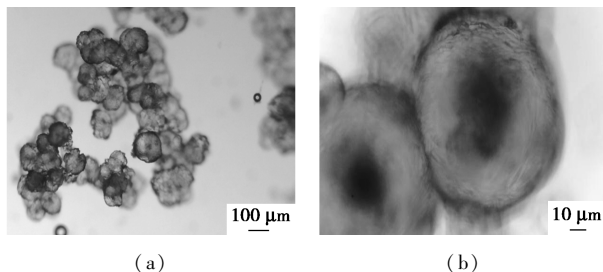


图13 40 mL乙醇掺入时产物

Mg(D-tart)(H₂O)·1.5H₂O(II)的形貌

由13可知,Mg(D-tart)(H₂O)·1.5H₂O(II)晶体呈现彼此黏连聚团的多个球状晶体的形貌,晶体表面粗糙不平,单个晶体的直径在50~100 μm,形状均一。

2.3 Mg(D-tart)(III)的合成

文献[4]中报道的Mg(D-tart)(III)的合成方法为:在真空下于85℃氧化铝舟中加热分解Mg(D-tart)(H₂O)·1.5H₂O(II)12 h,得到产物Mg(D-tart)(III)。

2.3.1 DMAC溶剂掺入对Mg(D-tart)(III)合成的影响

以D-酒石酸为反应物、DMAC为掺入溶剂,其余实验方法同2.1.4,测定产物XRD谱图如图14所

示。从图14中可以看出,所有峰都与文献[13]报道计算模拟的Mg(D-tart)一致,确认产物为Mg(D-tart)(III)。产率分析结果如表5、表6所示。

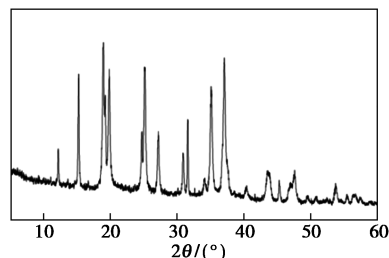


图14 产物III XRD图谱

表5 溶剂水用量为70 mL时DMAC用量对产物
Mg(D-tart)(III)的影响

| DMAC 用量/mL | 10 | 20 | 40 | 50 | 60 | 80 |
|------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 体积分数 | 0.13 | 0.22 | 0.36 | 0.42 | 0.46 | 0.53 |
| 产物质量/g | 2.43 | 2.63 | 3.01 | 3.08 | 3.17 | 3.21 |
| 产率/% | 70.49 | 76.29 | 87.31 | 89.34 | 91.95 | 93.11 |

表6 总溶剂用量为110 mL时DMAC用量对产物
Mg(D-tart)(III)的影响

| DMAC 用量/mL | 40 | 50 | 60 | 70 | 80 |
|------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 体积分数 | 0.36 | 0.45 | 0.55 | 0.64 | 0.73 |
| 产物质量/g | 3.01 | 3.14 | 3.23 | 3.25 | 3.26 |
| 产率/% | 87.31 | 91.08 | 93.69 | 94.27 | 94.56 |

由表5、表6可知,当只改变DMAC用量时,Mg(D-tart)(III)的产率随着DMAC用量的增加而增加;当固定溶液总体积分数、改变溶剂比例时,DMAC同样表现出了促进作用,在DMAC体积分数为0.64~0.73时达到最佳,此时产率超过94.00%。

40 mL DMAC掺入时的产物Mg(D-tart)(III)的形貌如图15所示。

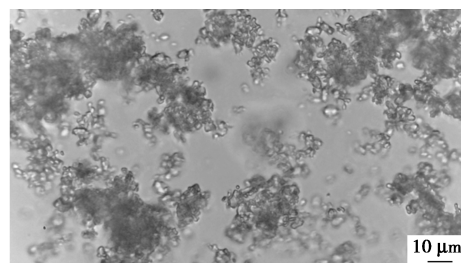


图15 40 mL DMAC掺入时的产物
Mg(D-tart)(III)的形貌

由图15可知,水-DMAC溶剂中合成的产物Mg(D-tart)(III)的结晶程度较其他酒石酸镁产物低。

2.3.2 水热法对Mg(D-tart)(III)合成的影响

以D-酒石酸为原料配制反应物溶液,取35 mL

混合溶液置于 50 mL 聚四氟乙烯内衬水热反应釜中,分别置于 80℃ 和 100℃ 的烘箱中水热反应 24 h,冷却、离心,其余实验方法同 1.2.1。测定 80℃ 下产物的 XRD 图谱如图 14,确认产物为 Mg(D-tart)(Ⅲ)。产物数据如表 7 所示。

表 7 水热反应温度对产物 Mg(D-tart)(Ⅲ)的影响

| 水热温度/℃ | 产物质量/g | 产率/% |
|--------|--------|-------|
| 80 | 0.95 | 55.08 |
| 100 | 0.83 | 48.14 |

不同温度下水热法制备的产物 Mg(D-tart)(Ⅲ)的形貌如图 16 所示。

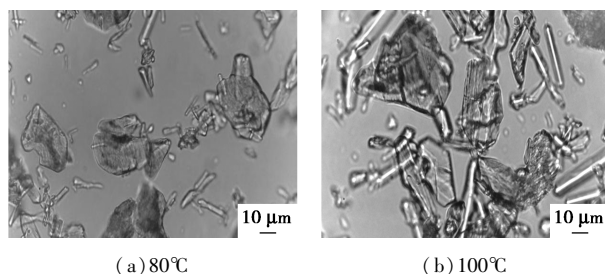


图 16 水热法制备的产物 Mg(D-tart)(Ⅲ)的形貌图

由图 16 可知,水热合成的 Mg(D-tart)(Ⅲ)产物形貌以不规则碎片为主。80℃ 下合成的晶体的边长为 10~30 μm;100℃ 下合成的晶体产物的边长为 30~50 μm。由此可见,提高水热合成的温度有助于获得结晶度更高的 Mg(D-tart)(Ⅲ)晶体产物。

3 结论

在室温水溶液体系中,用最基本易得的氯化镁为镁源,合成了 Mg(D,L-tart)(H₂O)₂·3H₂O 和 Mg(D-tart)(H₂O)·1.5H₂O,通过掺入乙醇大大提高了反应速度、产率和结晶度。分别通过温和的水热合成法和在常温下掺入 DMAC 作混合溶剂 2 种方法,实现了无水酒石酸镁 Mg(D-tart)的一步常温大量合成。在此基础上,系统研究了各种合成条件对目标产物产率和晶体形貌的影响。

Mg(D,L-tart)(H₂O)₂·3H₂O 的最佳合成条件为:反应温度为 -5℃、pH=8.00、体系中乙醇体积分数为 0.36、反应时间为 1 h。Mg(D-tart)(H₂O)·1.5H₂O 的最佳合成条件为:反应温度为 60℃、pH 为 6.00~7.00、体系内乙醇体积分数为 0.46、反应时间为 24 h。DMAC 体积分数为 0.55 时,Mg(D-tart)产率达到最佳,超过 94%。

参考文献

- [1] 王孟雪,余晓平,郭亚飞,等.卤水中镁的分离提取研究进展[J].盐科学与化工,2017,46(7):4-8.
- [2] 胡庆福,刘景泽,宋丽英,等.中国镁资源优势及镁质化工材料发展方向[J].无机盐工业,2006,9:13-16.
- [3] 郑辉,陈村元,欧阳健明.酒石酸镁对水合草酸钙晶体生长的调控作用[J].高等学校化学学报,2006,7:1220-1222.
- [4] Kinson C Kam, Karen L M Young, Anthony K. Cheetham. chemical and structural diversity in chiral magnesium tartrates and their racemic and meso analogues[J]. Crystal Growth & Design, 2007, 7: 1522-1532.
- [5] Anthony K, Cheetham C N R Rao. There's room in the middle[J]. Science, 2007, 318(5): 58-89.
- [6] Zhou Xuejiao, Wen Junwu, Wang Zhenni, et al. Size-controllable porous flower-like NiCo₂O₄ fabricated via sodium tartrate assisted hydrothermal synthesis for lightweight electromagnetic absorber[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2021, 602: 834-845.
- [7] Basharat Want. Dielectric, ferroelectric and non-linear optical behavior of crystalline erbium tartrate dihydrate[J]. Current Applied Physics, 2013, 9: 1928-1932.
- [8] Gandhimathi R, Muthu Krishnan C, Selvarajan P. Growth and characterization of manganese sulpho tartrate (MST)—A semiorganic NLO crystal[J]. Optik, 2015, 126: 2925-2929.
- [9] Mohammed Riri, Mustapha Hor, Farid Serdaoui, et al. Complexation of trivalent lanthanide cations by different chelation sites of malic and tartaric acid (composition, stability and probable structure)[J]. Arabian Journal of Chemistry, 2016, 9: 1478-1486.
- [10] Atul Shah, Patel I B. FT-IR and XRD study of barium tartrate (BaC₄H₄O₆) crystals grown by gel method[C]//AIP Conference Proceedings. 29 June, 2010; 1249(1): 192-193.
- [11] Rejeena I, Vinoy Thomas, Mathew S, et al. Nonlinear optical studies of calcium tartrate crystals[J]. Journal of Taibah University for Science, 2019, 13: 611-615.
- [12] Suryanarayana K, Dharmaprakash S M. Physico-chemical characterization of calcium strontium tartrate crystals[J]. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 1997, 58: 1599-1602.
- [13] Sangeetha S, Rajendran V. Influence of transition metals distribution on the properties of strontium tartrate trihydrate nonlinear optical single crystals grown in silica gel[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2019, 789: 1008-1014.
- [14] Ladislav Bohatý, Irena Matulková, Ivana Čišařová, et al. Crystal growth, thermal expansion, pyroelectricity and vibrational spectroscopy of barium antimony tartrate, Ba[Sb²⁺C₄H₂O₆]₂·3H₂O[J]. Optical Materials, 2019, 91: 70-79.
- [15] Krishna Kanta Ghara, Pratyush Maiti, Pushpito K Ghosh. Correlation of filtration behavior of chiral and racemic Mg(tartrate) suspensions with morphological differences and observation of cross structure in a metal organic framework[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2015, 54: 3320-3325.
- [16] 刘爽. 镁资源、镁质化工材料现状与前景[J]. 化工管理, 2019, 543(36): 3-5.
- [17] 毕秋艳, 党力, 曹海莲, 等. 青海盐湖镁资源开发与利用研究进展[J]. 盐湖研究, 2022, 30(1): 101-109.
- [18] Mayuri P Dave, Sahaj A Gandhi, Vimal Joshi. Gel Growth, Powder XRD and FT-IR study of magnesium levo-tartrate crystals[J]. Engineering and Technology, 2016, 5: 1020-1026.
- [19] Jeffrey A Rood, Bruce C Noll, Kenneth W Henderson. Homochiral frameworks derived from magnesium, zinc and copper salts of l-tartaric acid[J]. Journal of Solid State Chemistry, 2010, 183: 270-276. ■