

盐溶液化学研究动态

夏树屏 姚 燕

(中国科学院盐湖研究所, 西宁 810008)

从“第五届国际溶解度现象学术会议”上(5th-ISSP)的报告、展讲和论文摘要集中了解到当代盐溶液化学的研究动态和前沿, 本文将做扼要介绍。

高温高压相平衡

研究高温高压下, 温度和压力对相平衡和反应机制的影响, 以及新的研究设备和方法。

俄罗斯学者 I. A. Dibrov 等对 50 多种盐在 0—100℃ 常压到 1000MPa 下溶解度与压力之间的关系进行研究, 提出在等温条件下, 溶解度—压力图的四种类型: (1) 溶解度随压力的增大而增大(溶解度压力系数 Pressure Coefficient of Solubility, $P \cdot S \cdot C = (\alpha_{m_2}/\alpha_P)_T > 0$); (2) 溶解度随压力的增大而减小($P \cdot S \cdot C < 0$); (3) 具有溶解度极大值; (4) 具有溶解度极小值。产生这四种不同结果的原因是由于固相溶解到饱和溶液时, 摩尔体积效应 ΔV_s 的符号和数值不同, 以及压力不同。类型(3)和(4)是由于当压力增加到某一数值时 ΔV_s 的符号发生转变, M — P 等温线上出现拐点, 对应于结晶水合物的形成。

N. V. Plyasunova 研究了三元体系 H_2O — CO_2 — $CaCl_2$ 和 H_2O — CO_2 — $NaCl$ 在 5kbar, 500℃ 下的相关系, 发现当压力增大时不相混溶区扩大, CO_2 的溶解度降低, 在高压下的不可混合性, 可用以解释在高梯度地壳条件下纯 CO_2 流体的起源。

德国学者 E. V. Franck 研究了超临界水的性质(水的临界点为: 647K, 0.329cm³和 22kbar) 和超临界水混合物。报导和讨论了超临界水的粘度、介电常数的实验数据(并推算到 1000℃) 和密度; 用 Raman 光谱阐明氢键的变化; 发现在 400℃ 以上水能完全与氢氧化钠熔体混合, 讨论了在 3000bar 压力下的离子电导和摩尔体积。

W. Voigt 为了空调与储热的目的, 研究了镁的氯化物, 钾光卤石, 氯化钙等高温低水含量水合盐体系固液平衡, 解决了在 250℃ 条件下的液固相离心分离技术。使用的装置能在平衡温度下将样品容器从恒温浴转移到离心机中, 在进行离心分离期间可直接在旋转加热器中控制温度。为了减少实验的时间, 需要应用热力学模式进行相关系预测。讨论了几种模式如: 修正的 B. E. T 方程, Pitzer—Van-Laar 方程和水合反应模式, 考查了它们对介于水溶液和熔盐之间的高温下低水含量的水合盐体系的适用性。对 $MgCl_2$ — H_2O , $CaCl_2$ — H_2O 和 $Mg(NO_3)_2$ — H_2O 二元体系和 $MgCl_2$ — $Mg(NO_3)_2$ — H_2O 和 $MgCl_2$ — KCl — H_2O 三元体系在 250℃ 时的实验相图和计算相图进行了比较, 同时给出了 $MgCl_2$ — $CsCl$ — H_2O 体系的相图预测。

独联体 S. I. Tkachenko 建立了 400℃, 500℃ 和 600℃ 高温下汽液平衡取样方法, 研究了

KCl, CaCl₂, MgCl₂ 水溶液临界现象及参数,发现氧同位素¹⁸O/¹⁶O的分离与温度无关.在高温和高压下,1—2价电解质的水溶液是含HCl的三元体系,盐在水中离解产生HCl,气相pH值比液相低.

热力学、热化学和溶解度预测

用等压法、电动势法和量热法对二元或三元电解质体系的渗透系数、活度系数、稀释热和溶解热的热力学性质的测定和溶解度测定,由表示电解质溶液超额自由能性质的 Pitzer 方程关联热力学数据与浓度、温度和压力的关系,预测复杂多组份体系在广泛温度和压力范围内的活度系数和溶解平衡,是热力学理论和实验研究的趋势.

1 热力学和热化学

波兰学者A. Przepiera指出,目前人们更注意对高浓度和高温的混合电解质溶液热力学性质的研究.用于预测溶解度平衡和热焓—浓度关系的主要热力学性质是活度系数和渗透系数,而现在缺乏这样的精确的热力学数据,这就使预测产生较大的误差.该研究关联了实验测定的稀释焓和溶解焓,论述了如何从溶液的积分热量测定,预测温度对活度系数的影响.另一篇文章报导了由溶解焓的量热测定,确定MeSO₄-H₂SO₄-H₂O体系的活度系数和一些过渡金属(FeSO₄·7H₂O, MnSO₄·7H₂O, CuSO₄·5H₂O, ZnSO₄·7H₂O, NiSO₄·7H₂O和CdSO₄·8H₂O)在水中和硫酸溶液中的溶解积分热的实验结果.所有的数据根据 Pitzer 方程由 Marquardt 方法进行处理.计算了盐在MeSO₄-H₂SO₄-H₂O三元体系中20—80℃温度范围内的活度系数.估算活度系数和温度关系的方法基于 Pitzer 离子相互作用模式以及二元和混合溶液溶解焓的量热测定.这一工作表明在MeSO₄-H₂SO₄-H₂O这样相对复杂的强电解质体系中活度系数和溶解平衡可以用 Pitzer 对电解质溶液超额性质的逼近计算进行关联和预测,用同样的方法对碱金属卤化物—水体系的活度系数的温度关系也进行了研究.

J. J. Counioux 将准等温量热法应用于多组份体系的溶解度测定.俄罗斯学者A. N. Kinchin指出,如果没有对作为组成、温度函数的溶液热力学性质和溶剂本身性质的研究,要成功地解决每种物质在液体中的溶解度问题是不可能的.他们用等温量热确定溶解焓,以研究温度和溶剂对热力学性质的影响,发现碱金属盐(NaBr, NaI, LiBr, LiI 和 NaBPh₄)在所研究的几种溶剂中有放热效应.由溶剂化热力学和晶格生成之间的关联,计算了被研究的所有电解质的热效应和与此相关的固体热焓.用参考盐Ph₄PBPh₄可以计算一系列单个离子的溶剂化热力学特征,发现所有离子在一些惰性溶剂中,溶剂化焓、熵的温度系数是正的,而在极性溶剂中卤素离子和ClO₄⁻,在某些溶剂中对Li离子而言是负的.用离子与溶剂间的静电作用和适当大小的空腔结构所确定的贡献以及从离子与溶剂的其它作用和溶剂再排列的总贡献表示的单个离子溶剂化特征的方式分析了温度对溶液中离子状态的影响.

2 多组份、多相体系相平衡热力学的模拟

俄罗斯学者I. A. Dibrov 提出的计算程序可用于盐水和卤水体系的下述几方面的模拟计算:

- (1) 等温蒸发和盐的干燥.
- (2) 多温蒸发以及天然盐池中冬季盐的沉积或夏季水的蒸发.
- (3) 饱和度和达到饱和所需盐量的估计.
- (4) 在液体溶液存在的所有温度范围内的任何相和任何组份数的溶解度图的构成.
- (5) 获得固相和液相的热力学信息.

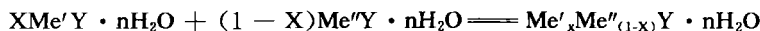
(6) 估算体系蒸气压和渗透系数.

为达到上述目的采用的计算方法是:首先将足够量的水人为地加入到单位质量的固体中得到一种匀相溶液,然后开始以小比例转移水,每一步都将所有溶质的化学热 U_i 与固态化学势 $U_i(J)$ 进行比较,当它们相等后,在这个固相 α 的水平上固定 U_i ,继续转移水和 α -相,直到对于下一固相 β 的上述条件成立,然后固定 $U_i(\alpha)$ 和 $U_i(\beta)$,同时继续转移水.它可以伴同 α -相连续结晶(eutonic crystallization)或溶解(Peritonic Crystallization),随后第三、第四……等等盐按顺序结晶,直到最后一滴水从体系中排除.这个算法有以下优点:(a)没有循环过程;(b)求取的是稳定态,不需要验证稳定性;(c)允许处理 eutonic 和 Peritonic 平衡;(d)可避免违反 Gibbs 相律.该程序可在 IBM-PC 兼容机上使用,并能在广泛的温度范围内用于包括以下离子的水溶液的体系: Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 H^+ // Cl^- 、 Br^- 、 HCO_3^- 、 CO_3^{2-} 、 HSO_4^- 、 SO_4^{2-} . 在该体系中还能够补充其他离子,只要这些离子的热力学数据可以提供.该程序中含有一些子程序,可以由于蒸气压数据和溶解度数据为基础计算二元和三元 Pitzer 参数.在程序中使用 30 个二元体系的二元参数,135 个三元参数和 250 个固相化学势,计算精度取决于初始热力学数据的精度. Na^+ 、 Mg^{2+} // Cl^- 、 SO_4^{2-} - H_2O 体系 25℃ 时的计算相图与最好的实验数据一致.同时由计算得到了 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 结晶介稳区.

3 有固溶体形成的多组份电解质体系相平衡热力学

到目前为止有许多固溶体的热力学性质,如它们的生成自由能和溶度积,没有确定,给形成固溶体的体系相图计算带来困难.如何估算固溶体模式参数和溶度积的值是相平衡模拟的主要问题.

俄罗斯学者 Filippov 等人根据常温常压下三元体系 $\text{Me}'\text{Y}-\text{Me}''\text{Y}-\text{H}_2\text{O}$ 的固溶体生成反应:



由平衡条件下化学势相等的热力学原理推导出固溶体生成自由能的公式如下:

$$\Delta G^{\text{form}} = RT[X(\ln a_1^{(L)} - \ln \text{SP}_1) + (1-X)(\ln a_2^{(L)} - \ln \text{SP}_2) + n \ln a_3^{(L)}]$$

$$\ln a_1^{(L)} + n \ln a_3^{(L)} = \ln \text{SP}_{\text{Me}'\text{Y} \cdot n\text{H}_2\text{O}} + \ln a_{\text{Me}'\text{Y} \cdot n\text{H}_2\text{O}}^{(S)}$$

$$\ln a_2^{(L)} + n \ln a_3^{(L)} = \ln \text{SP}_{\text{Me}''\text{Y} \cdot n\text{H}_2\text{O}} + \ln a_{\text{Me}''\text{Y} \cdot n\text{H}_2\text{O}}^{(S)}$$

其中 X —组份在固溶体中的摩尔分数; SP —相应组分的溶度积(用活度计算); $a^{(L)}$ 和 $a^{(S)}$ —分别表示液相和固相的活度,溶剂被考虑为组分 3.

Chr. Christov 用 Pitzer 模型对一系列体系的混合晶体的生成自由能 ΔG^{mix} 进行了计算,这些体系是: $\text{MeX}-\text{Me}'\text{X}-\text{H}_2\text{O}$, $\text{MeX}-\text{MeX}'-\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Me}, \text{Me}' = \text{K}, \text{NH}_4^+, \text{Rb}, \text{Cs}; \text{X}, \text{X}' = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) 和 $\text{MeSO}_4-\text{Me}'\text{SO}_4-\text{H}_2\text{O}$ (其中 $\text{Me}, \text{Me}' = \text{Mg}, \text{Ni}, \text{Zn}$). 在这些体系中有一系列连续的混合晶体形成,计算结果与有关文献 ΔG^{mix} 一致(偏差为 0—15%). 对于体系 $\text{MgSO}_4-\text{CoSO}_4-\text{H}_2\text{O}$, 有不连续混合晶体形成的 ΔG^{mix} 也进行了计算,得到了固溶体与液体溶液(liquid euzonic solution)平衡时由一相到另一相转变期间的能量变化.

奥地利学者 Konigsberger 近年来对固溶体水溶液平衡热力学理论和新相图表示进行了研究,与美国学者在这一领域发表了一系列论文,提出了一些新的公式、概念和图解.他们在对热力学平衡和化学计量饱和态关系的研究中指出:化学计量饱和是一种约束的介稳平衡态,由固相和溶质种类的摩尔吉布斯函数相等来表征.约束平衡被用于描述多组份固体限定的热力学态.在多组份固溶体中只有若干种,而不是所有固溶体组份是按化学计量比例相互作用的,这种体系的存在形式仍需实验的证明. Lippman 相图不同于传统相图是用活度积和活度分数表

示($\log \sum K - X$ 或 X_{act})水溶液相图,而不是以传统的元素组份浓度和摩尔分数表示. 1991 年 Konigsberger 根据离子固体和相应的三元水溶液的 Gibbs—Duhem 方程推导出一个新的有关固体—溶质相平衡的图解表示; $\varphi \sum m - x$ 相图,它比 Lippman 图有更实际的应用,这类相图可提供对多组份体系热力学有价值的认识.

我国学者宋彭生、姚燕等用等压法和电动势法研究了 25℃ 时 $Li^+, Mg^{2+}, K^+ // Cl^-, SO_4^{2-} - H_2O$ 体系四个三元子体系 ($LiCl - MgCl_2 - H_2O$ 、 $LiCl - KCl - H_2O$ 、 $Li_2SO_4 - MgSO_4 - H_2O$ 、 $LiCl - Li_2SO_4 - H_2O$) 的热力学性质,并应用所测定的溶解度数据,渗透系数和 Pitzer 离子相互作用模型,获得了离子作用参数,结晶盐的生成自由能. 预测了 $Li^+, Mg^{2+} // Cl^-, SO_4^{2-} - H_2O$ 、 $Li^+, K^+ // Cl^-, SO_4^{2-} - H_2O$ 、 $Li^+, K^+, Mg^{2+} // SO_4^{2-} - H_2O$ 、 $Li^+, K^+, Mg^{2+} // Cl^- - H_2O$ 以及 $Li^+, K^+, Mg^{2+} // Cl^-, SO_4^{2-} - H_2O$ 含锂多组份体系的溶解度. 得到前三个四元体系与实测值较好吻合.

盐溶解动力学及离解机制

日本 Hitoshi Ohtaki 用液体 X-ray 衍射仪测定晶体进入溶液的微观过程,在 $LiCl, CaCl_2, CsCl$ 晶体溶解过程中,阴离子已溶解,而未观察到同时间内阳离子进入溶液中,用分子动态模拟法对卤化物的离解和聚合过程进行了结构变化的研究. 他们还提出了晶核胚胎形成离子微核,用图形显示了 $NaCl$ 溶液中微簇生成的图象,展示了盐在溶解过程中微簇态的变化过程,引人注目.

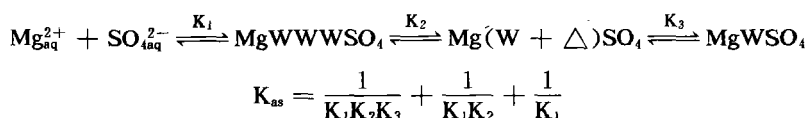
俄罗斯学者 S. D. Litvinov 研究了动物(狗、兔)和人的骨管在盐酸水溶液中骨组织结构脱矿物质的作用. 用 Ca^{2+} 溶解与时间关系动力学曲线和矿物质损失后的样品 X-ray 谱、红外光谱和热分析检测结果作为合成骨材料的预测性质,可望能解决骨移植中存在的问题.

我国学者夏树屏等对复盐在水中转化机理和动力学作过一系列研究. 提出了氯碳酸复盐 ($2MgCO_3 \cdot Mg(OH)_2 \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$) 论文,结果指出在不同温度下转化为 $4MgCO_3 \cdot Mg(OH)_2 \cdot nH_2O$ ($n=8, 5, 4$). 分别计算了不同温度下氯碳酸盐的溶解动力学和各种不同水合碱式碳酸镁的结晶动力学. 结果证实了镁水泥在室外长期放置的建筑物样中含水菱镁矿的原因.

溶液结构研究

溶液结构研究是溶液化学领域中的一个难题,用现代物理手段研究电解质水溶液结构及其与热力学性质和相平衡的关系,是当前溶液化学领域的前沿.

西班牙学者 F. Rull 和保加利亚学者 Chr. Balarew 用 Raman 光谱研究了 $MgSO_4$ 在水溶液中的离子缔合. 研究了不同浓度和温度时的 $MgSO_4$ 水溶液的 Raman 光谱,提出了 $MgSO_4$ 在水溶液中新的缔合平衡模式:



Raman 光谱数据与整个缔合常数的 $\frac{1}{K_1 K_2 K_3}$ 相关. 缔合常数的理论计算结果与实验数据和光谱数据的结果一致.

保加利亚学者 Chr. Balarew 从镁离子在溶液中的存在形式, 镁结晶相的晶核过程, 讨论了海水类型的平衡溶解度图和“太阳图”(介稳相图)的区别及产生的原因, 过饱和溶液中溶质的存在形式及生成晶体结构的关系, 提出在高浓度海水型体系过饱和现象对结晶顺序产生的重要影响。

I. S. Pereygin 用振动光谱(IR 和 Raman)研究了多元溶液中离子和离子间, 离子和溶剂间的相互作用, 从而确定溶液的物理和化学性质, 文章指出: 在研究溶液中离子间相互作用的不同方法中, 振动光谱起着主导的作用, 而激光拉曼光谱比 IR 光谱具有更多的优越性, 可用于研究水溶液中离子的相互作用。

溶解度在工艺中的应用

奥地利学者 Konisberger 将适用于浓的混合电解质溶液的 Pitzer 方程和从常温到高温的溶解度预测模式应用到优化以卤水为资源的工业生产过程。如奥地利岩盐卤水经过纯化生产 NaCl 的工艺过程, 以计算相图为指导进行工艺过程控制, 避免卤水中所含杂质: 碱土金属组份, 芒硝, KCl 与 NaCl 一起结晶出来。再如, 德国一公司试验厂, 用 Na_2SO_4 与 KCl 反应生成钾芒硝(glaserite)中间产物, 然后转化为 K_2SO_4 和 NaCl, 该学者将 $\text{K}_3\text{Na}(\text{SO}_4)_2$ 和 Na_2SO_4 作为固溶体, 进行模拟, 再现了试验厂中获得的结果, 当体系接近和达到溶解平衡时, 在工业过程中的固相和液相的量和组成能够可靠地进行计算。

Chr. Balarew 报告了海水体系溶解度在工艺和环境保护中的应用。为了增加海盐的产量和提高质量, 以及避免废卤水返回海中, 影响海水生物群, 用相平衡数据进行了工艺的改进。利用生产高纯 NaCl 后的卤水发展生产碱式碳酸镁和三水硫酸镁, 使卤水尽可能地连续结晶分离。

为了避免在用白云石或石灰沉淀 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的工艺过程中大量的 Ca^{2+} 及很细的 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 返回海水, 采取了一种联合、多产品的方法, 利用高含量的 Ca^{2+} 沉淀卤水中全部 SO_4^{2-} , 在首先沉淀出 Mg^{2+} 、 SO_4^{2-} 和胶体有机物后, 使海盐生产提高了 30%。

Trends of Study on Salt Solution Chemistry

Xia Shuping and Yao Yan

(Institute of Salt Lakes, Academia Sinica, Xining 810008)