文章编号: 1004- 0609(2000)02- 0245- 05

Bi^{3+}-Cl^--H_2O 系热力学平衡①

秦毅红, 王云燕
(中南工业大学 有色金属冶金系, 长沙 410083)

摘 要: 运用同时平衡原理和质量平衡原理对 Bi^{3+}-Cl^--H_2O 体系进行了热力学分析和计算, 在此基础上绘制了 Bi^{3+}-Cl^--H_2O 体系在 25 ℃下的各种沉淀物的平衡浓度对数-pH 图, 分析确定了各种固相沉淀物稳定存在的 pH 范围。结果表明, 溶液中铋离子和硝酸根离子的浓度及溶液的 pH 值是影响各固相稳定存在的重要参数。由热力学图得出, 可以直接从溶液中沉淀 Bi_2O_3, 要得到高纯度的 BiOCl 必须严格控制溶液的 pH 范围。

关键词: Bi^{3+}-Cl^--H_2O 体系; Bi_2O_3; BiOCl
中图分类号: O642.4 **文献标识码**: A

随着铋用途的不断扩大, 铋深加工产品的生产、复杂铋物料和低品位铋矿的湿法处理等愈来愈受到人们的重视。而铋的湿法冶金和各种化合物的制备常在水溶液体系进行, 因此深入地研究铋水溶液体系的热力学, 定量地揭示其中的规律和联系, 具有非常重要的意义。

浓度对数-pH 图以图示的方式很直观地表示出各物质的稳定存在区, 是研究湿法冶金过程中热力学平衡的重要手段。湿法制备铋系列化工产品的过程以及铋矿的湿法冶金过程都是在铋的氯盐体系或硝酸盐体系中进行的。本文中研究的是通过热力学计算绘制出 Bi^{3+}-Cl^--H_2O 系有关物质的浓度对数-pH 图, 以便为铋的湿法生产和铋化合物的湿法制备提供热力学依据。

1 Bi^{3+}-Cl^--H_2O 系浓度对数-pH 图的绘制与分析

因为 $\varphi_B^{\ominus}(Bi^{5+}/Bi^{3+}) = +2.0$ V, 因此, 在 Bi^{3+}-Cl^--H_2O 系中, 如果没有强氧化剂, 铋主要以 Bi(Ⅲ) 的形式存在, 所以研究铋在溶液中的热力学问题时, 只考虑了 Bi(Ⅲ) 与各种固相的平衡情况。

对于 Bi^{3+}-Cl^--H_2O 系的热力学, 最早是 Miller 进行了该体系中水解问题的探讨, 后来 Jacobs 和 Waris 等在其工作基础上进一步确定出水解产物及其性质和水解历程[1,2]。唐谟堂[3]也对三氯化铋水解体系的热力学平衡做了初步的研究, 考察了该体系中铋的总浓度 $[Bi]_T$ 与氯的总浓度 $[Cl]_T$ 之间的关系以及铋的总浓度与其它金属离子的总浓度 $[Me]_T$ 的关系等。但这些研究都未能定量地得到水解过程中各物质的平衡关系。而在实际应用中, 人们关注的主要是溶液中各物质的稳定区, 即溶液和各种固相的平衡情况。作者根据同时平衡和质量平衡原理[4], 通过建立适当的数学模型, 求解方程并绘制出 Bi^{3+}-Cl^--H_2O 系和 Bi^{3+}-NO_3^--H_2O 系[5]中各种沉淀物与溶液平衡时的浓度对数-pH 图, 从而确定各固相物质稳定存在的 pH 值范围。

1.1 反应的平衡方程式

三氯化铋水解过程及湿法冶金过程很复杂, 有多个可能的固相中间产物, 例如 Bi_2O_3, BiOCl, $Bi(OH)_3$ 等。Bi^{3+}-Cl^--H_2O 体系中, 由于 Bi^{3+} 既能与 Cl^- 又能与 OH^- 形成配合离子; 同时 Bi^{3+} 既能与 Cl^- 形成 BiOCl 固相沉淀物, 也能与 OH^- 生成 $Bi(OH)_3$ 沉淀, 所以该体系是一个特别复杂的体系。此体系中共有 4 种元素, 20 种化学物质, 因此有 20 - 4= 16 个独立平衡方程式。反应方程式中, (s) 代表固相, (aq.) 代表液相, 各平衡方程式如下:

1) 水的离解反应

$$H_2O = H^+ + OH^- \qquad K_w = [H^+][OH^-] \tag{1}$$

2) Bi^{3+} 与 Cl^- 形成配合离子反应

$$Bi^{3+} + iCl^- = BiCl_i^{3-i} \qquad \beta_i = \frac{[BiCl_i^{3-i}]}{[Bi^{3+}][Cl^-]^i} \qquad i = 1 \sim 6 \tag{2}$$

3) Bi^{3+} 与 OH^- 形成配合离子反应

$$Bi^{3+} + jOH^- = Bi(OH)_j^{3-j}$$

① 收稿日期: 1999- 06- 03; 修订日期: 1999- 12- 10 作者简介: 秦毅红(1956-), 女, 硕士, 副教授

$$\beta'_j = \frac{[Bi(OH)_j^{3-j}]}{[Bi^{3+}][OH^-]^j} \qquad j = 1 \sim 4 \tag{3}$$

4) 该体系中其它反应

$$Bi^{3+} + Cl^- + H_2O = BiOCl(s) + 2H^+$$

$$K_1 = \frac{[H^+]^2}{[Bi^{3+}][Cl^-]} \tag{4}$$

$$Bi^{3+} + H_2O = BiO^+ + 2H^+$$

$$K_2 = \frac{[H^+]^2[BiO^+]}{[Bi^{3+}]} \tag{5}$$

$$2Bi^{3+} + 3H_2O = Bi_2O_3(s) + 6H^+$$

$$K_3 = \frac{[H^+]^6}{[Bi^{3+}]^2} \tag{6}$$

$$Bi^{3+} + 3OH^- = Bi(OH)_3(s)$$

$$K_{sp} = [Bi^{3+}][OH^-]^3 \tag{7}$$

$$BiO^+ + OH^- = BiOOH(s)$$

$$K_{sp'} = [BiO^+][OH^-] \tag{8}$$

1.2 热力学数据的选择

Bi^{3+} 与 Cl^- 以及 Bi^{3+} 与 OH^- 形成配合离子的配合常数选自文献[6]，有关物质的 $\Delta G^{\ominus}$值选自文献[7]，有关物质的平衡常数或离解常数选自文献[8]。

由于缺乏活度系数值，因而在以下计算中用浓度代替活度。

表 1 和 2 列出了有关的热力学数据。

表 1 Bi^{3+} 与 Cl^- 以及 Bi^{3+} 与 OH^- 形成配合离子的配合常数

Table 1 Complex constants of Bi^{3+} with Cl^- and Bi^{3+} with OH^- forming complex ions at 298 K

	$\lg\beta_1$	$\lg\beta_2$	$\lg\beta_3$	$\lg\beta_4$	$\lg\beta_5$	$\lg\beta_6$
$Bi^{3+}-Cl^-$ complex constants	2.35	4.40	5.45	6.65	7.29	7.09
$Bi^{3+}-OH^-$ complex constants	12.7	15.8		35.2		

表 2 298 K 时有关物质的 $\Delta G^{\ominus}$值

Table 2 Gibbs free energies of substances concerned at 298 K

Species	H_2O	OH^-	Cl^-	Bi^{3+}	BiOOH
$\Delta G^{\ominus}$/(kJ·mol^{-1})	−237.178	−152.293	−131.056	82.8	−368.2
Species	**BiOCl**	**NO_3^-**	**$BiONO_3$**	**$Bi(OH)_3$**	**Bi_2O_3**
$\Delta G^{\ominus}$/(kJ·mol^{-1})	−322.2	−133.9	−280.194	−547.58	−493.7

K_1，K_2，K_3、K_{sp}，$K_{sp'}$ 由有关的 $\Delta G^{\ominus}$值算得，分别为 2.76×10^6，2.5×10^1，1.42×10^9，2.99×10^{-41}，4×10^{-31}。

1.3 计算的数学模型

根据同时平衡原理，由上列各反应式可以得到溶液中各离子浓度的平衡方程式。

1) 溶液中 Bi^{3+} 与 Cl^- 形成配合离子的总浓度

$$[BiCl]_T = [Bi^{3+}]\sum_{i=1}^{6}\beta_i[Cl^-]^i \tag{9}$$

2) 溶液中 Bi^{3+} 与 OH^- 形成配合离子的总浓度

$$[BiOH]_T = [Bi^{3+}]\sum_{j=1}^{4}\beta'_j[OH^-]^j \tag{10}$$

3) 溶液中铋的总浓度

$$[Bi]_T = [Bi^{3+}] + [BiCl]_T + [BiOH]_T + [BiO^+]$$

$$= [Bi^{3+}]\{1 + \sum_{i=1}^{6}\beta_i[Cl^-]^i + \sum_{j=1}^{4}\beta'_j[OH^-]^j + \frac{K_2}{[H^+]^2}\} \tag{11}$$

4) 溶液中氯的总浓度

$$[Cl]_T = [Cl^-] + [Bi^{3+}]\sum_{i=1}^{6}i\beta_i[Cl^-]^i \tag{12}$$

以上共有 4 个质量平衡方程，由前面的反应方程式可知，对于每一种固相都有一个平衡常数的关系式，加上方程式(1)，则对于每一个固-液平衡有 6 个方程式，8 个变量，因此自由度应为 2，即确定 2 个变量后，方程组可求解。为了求解该方程组，我们假定水解体系中铋的总浓度和氯的总浓度不变，设水解体系中铋的总浓度为 $c^0(Bi)$，氯的总浓度为 $c^0(Cl)$，而固体与溶液平衡时溶液中$[Bi]_T$ 与 $[Cl]_T$ 存在一定关系，这样则对于每一个固-液平衡增加了一个有关反应限度的方程式，即对于每一个固-液平衡共有 7 个方程式，8 个变量，则自由度是 1，若给定一个 pH 值，即可求出其它量的值。

a. 溶液-BiOCl 的平衡

由反应方程式(4)可知，生成 1 moL 的 BiOCl 需要 1 moL 的 Cl^- 及 1 moL 的 Bi^{3+}，则平衡时的 $c^0(Cl) - [Cl]_T = c^0(Bi) - [Bi]_T$

溶液中氯的总浓度为

$$[Cl]_T = c^0(Cl) - c^0(Bi) + [Bi]_T$$

由式(4)得溶液中$[Bi^{3+}]$的浓度为

$$[Bi^{3+}] = \frac{[H^+]^2}{K_1[Cl^-]}$$

把上两式代入式(11)和(12)中，合并后得方程式

$$\frac{[H^+]^2}{K_1}\{\sum_{i=1}^{6}(1-i)\beta_i[Cl^-]^i + \sum_{j=1}^{4}\beta'_j[OH^-]^j + \frac{K_2}{[H^+]^2} + 1\} - [Cl^-]^2 + (c^0(Cl) - c^0(Bi))\cdot[Cl^-] = 0 \tag{13}$$

b. 溶液-Bi_2O_3 的平衡

根据上述同样的原理，得出溶液-Bi_2O_3 的平衡方程为

$$[Cl^-] + \frac{[H^+]^3}{K_3^{1/2}} \sum_{i=1}^{6} i\beta_i [Cl^-]^i - c^0(Cl) = 0 \tag{14}$$

c. 溶液-$Bi(OH)_3$ 的平衡

$$[Cl^-] + \frac{K_{sp}}{[OH^-]^3} \sum_{i=1}^{6} i\beta_i [Cl^-]^i - c^0(Cl) = 0 \tag{15}$$

d. 溶液-BiOOH 的平衡

$$[Cl^-] + \frac{K_{sp}}{[OH^-]^3} \sum_{i=1}^{6} i\beta_i [Cl^-]^i - c^0(Cl) = 0 \tag{16}$$

在已知 $c^0(Bi)$，$c^0(Cl)$ 的情况下，给定一个 pH 值，解方程(13)，(14)，(15) 和(16) 可求出溶液中氯离子浓度$[Cl^-]$，由$[Cl^-]$可求出$[Bi^{3+}]$，把$[Cl^-]$，$[Bi^{3+}]$及$[H^+]$代入式(9)，(10)，(11) 及(12) 式可分别求出$[BiCl]_T$，$[BiOH]_T$，$[Bi]_T$ 和$[Cl]_T$。

1.4　计算结果及分析

通过解方程(13)，(14)，(15) 及(16) 分别绘制出固相 BiOCl，Bi_2O_3，$Bi(OH)_3$，BiOOH 与溶液平衡时溶液中铋离子总浓度对数-pH 图如图 1，2，3，4 所示。

由图 1 可以看出，铋离子在氯盐体系中很容易生成 BiOCl 沉淀。随着 pH 值的升高，溶液中铋离子的浓度逐渐降低，当 pH 值为 4~ 11(2~ 11) 时达到最低，且保持不变；但当 pH 值大于 11 后，BiOCl 开始反溶，溶液中铋离子的总浓度逐渐升高。当溶液中铋离子的总浓度和氯离子的总浓度降低时，水解完全后溶液的 pH 值发生了很大的变化，由 4 降为 2，但平衡时溶液中铋离子的浓度稍有升高。

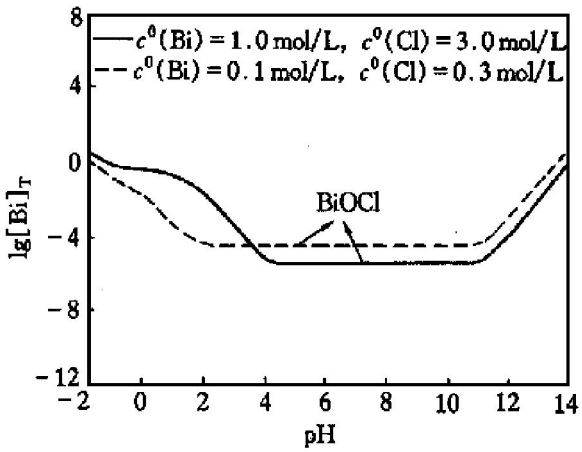

图 1　BiOCl 与溶液平衡的 $lg[Bi]_T$-pH 图

Fig. 1　$lg[Bi]_T$-pH diagram of BiOCl solution

图 2 是 $Bi(OH)_3$ 与溶液的平衡情况。从图 2 可知，在 Bi^{3+}-Cl^--H_2O 体系中，随着 pH 值的增大，$Bi(OH)_3$不断生成，溶液中铋离子的总浓度迅速降低。当 pH 值为 12 时，溶液中铋离子浓度已降为 10^{-10} mol·L^{-1}。由图还可以看出，体系中氯总浓度的改变对固态 $Bi(OH)_3$ 与溶液平衡基本没有影响。

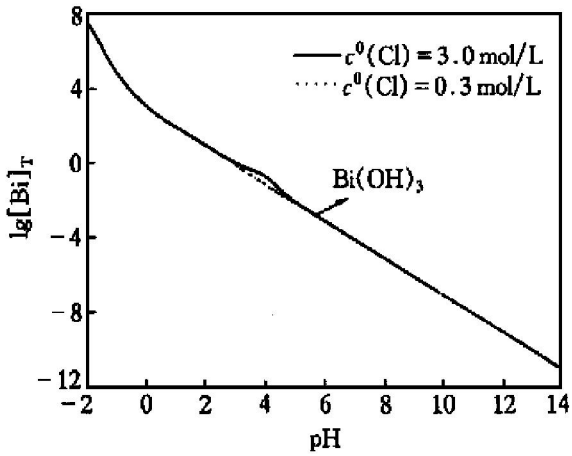

图 2　$Bi(OH)_3$ 与溶液平衡的 $lg[Bi]_T$-pH 图

Fig. 2　$lg[Bi]_T$-pH diagram of $Bi(OH)_3$ solution

图 3 表示的是 BiOOH 与溶液的平衡关系。图中 BiOOH 的稳定区位于铋浓度很大的左上角，即 BiOOH 只有在 pH 值较高且溶液中铋离子的浓度大于 $10^{2.5}$ mol·L^{-1}时才会生成。因此在一般生产条件下，不可能有固态 BiOOH 生成。

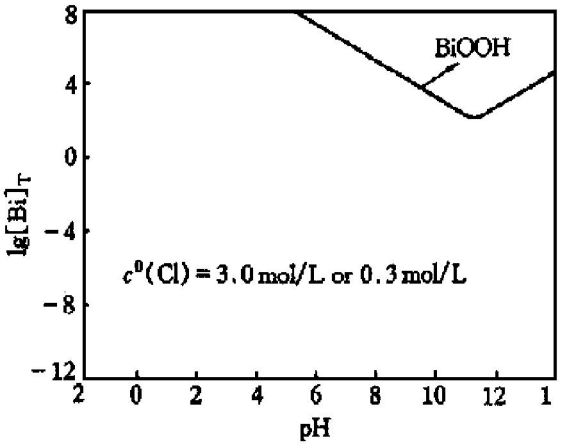

图 3　BiOOH 与溶液平衡的 $lg[Bi]_T$-pH 图

Fig. 3　$lg[Bi]_T$-pH diagram of BiOOH solution

图 4 是 Bi_2O_3 与溶液平衡的 $lg[Bi]_T$-pH 图。图中表明 Bi_2O_3 与 $Bi(OH)_3$ 有类似的平衡规律，随着 pH 值的增加，固态 Bi_2O_3 与溶液平衡时溶液中铋离子的浓度明显降低。而与 $Bi(OH)_3$ 不同的是体系中氯总浓度的改变对固态 Bi_2O_3 与溶液平衡有较大影响。

为比较这四种固相与溶液平衡的情况，我们

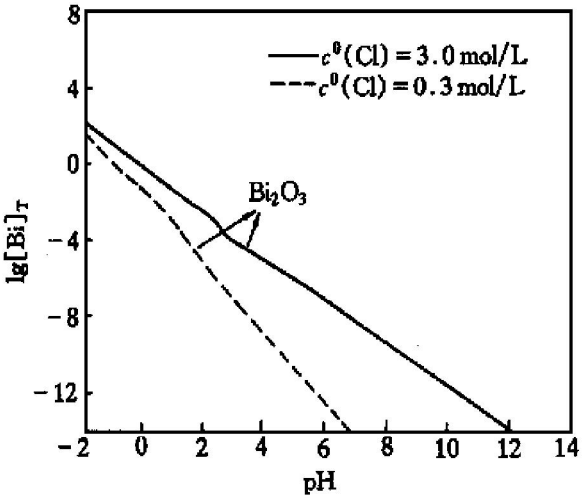

图 4 Bi_2O_3 与溶液平衡的 lg[Bi]$_T$-pH 图

Fig. 4 lg[Bi]$_T$-pH diagram of Bi_2O_3 solution

把在同一初始条件(c^0(Cl) 相等)下的上述几条曲线重叠在一个图上，进行分析比较，得到图 5。

由图 5 可以看出，在 Bi_2O_3，BiOCl，$Bi(OH)_3$，BiOOH 这四种固相中，Bi_2O_3 的稳定区最大，BiOOH 的稳定区最小，且 Bi_2O_3 的稳定区几乎包括了 BiOCl，$Bi(OH)_3$，BiOOH 的稳定区，因此从热力学角度上讲，最稳定的是 Bi_2O_3，当溶液的 pH 发生变化时，最可能得到的是 Bi_2O_3。因此可以直接从溶液中沉淀出 Bi_2O_3 而不是 $Bi(OH)_3$。但在实际中常常得到的是 $Bi(OH)_3$。因此从动力学上讲，也可能先生成 BiOCl 和 $Bi(OH)_3$，然后转化为 Bi_2O_3。如果想直接从溶液中沉淀出 Bi_2O_3，转化程度可能严重影响到Bi_2O_3的纯度，实际产物很可能是Bi_2O_3，

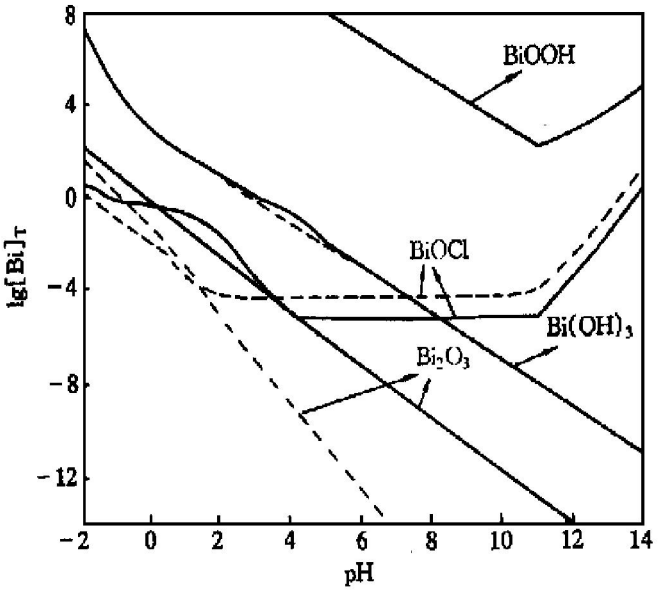

图 5 Bi^{3+}-Cl^--H_2O 系的浓度对数-pH 图

Fig. 5 lg[Bi]$_T$-pH diagram of Bi^{3+}-Cl^--H_2O system

BiOCl和$Bi(OH)_3$的混合物，所以要想得到纯度较高的 Bi_2O_3 必须严格控制好生产工艺条件，使生成的 BiOCl 和 $Bi(OH)_3$ 脱水、脱氯转化为 Bi_2O_3，并且采用较低的氯总浓度，因为氯总浓度的降低，可以进一步增大 Bi_2O_3 的稳定区，而不至于影响BiOCl和$Bi(OH)_3$与溶液的平衡，有利于 Bi_2O_3 的直接生成。从图中还可看出，要想得到 BiOCl 就必须严格控制溶液的 pH 值，因为在低 pH 值时，不论氯总浓度对 BiOCl 和 Bi_2O_3 的影响怎样，BiOCl 的生成 pH 值比 Bi_2O_3 更低。

我们进行的铋系列化合物的制备研究与以上的热力学分析完全吻合[9]，表明以上的热力学平衡的分析对生产实际有很好的指导意义。

以上热力学图及数学模型说明，酸度是 Bi^{3+}-Cl^--H_2O 体系中各种固相稳定存在非常重要的参数。

2 结论

1) 绘制的 Bi^{3+}-Cl^--H_2O 体系在 25 ℃下的各种沉淀物浓度对数-pH 图直观明确地表示出了各种固相的稳定存在区。

2) 由热力学图可以看出 Bi_2O_3 的稳定区最大，几乎包括了 BiOCl，$Bi(OH)_3$，BiOOH 的稳定区。从热力学上来讲可以直接从 Bi^{3+}-Cl^--H_2O 体系中沉淀出 Bi_2O_3。

3) 氯总浓度对 Bi_2O_3，BiOCl 与溶液的平衡有明显影响，但对 $Bi(OH)_3$，BiOOH 与溶液的平衡没有影响。

4) BiOOH 的稳定区很小，所要求的高铋浓度和高 pH 范围在实际中不可能存在，因此可以不考虑 BiOOH 的生成。

5) 由于在 pH 较低时，BiOCl 在热力学上优先于 Bi_2O_3 沉淀，因此要想得到 BiOCl 必须控制在低 pH 值范围。

REFERENCES

[1] SHI Xi-cheng(石西昌). 锑基复合阻燃剂制备新工艺及应用基础研究 [D]. Changsha: Central South University of Technology, 1996.

[2] TANG Mo-tang(唐谟堂). 三氯化铋水解体系的热力学研究 [J]. J Central South Inst Min Metall(中南矿冶学院学报), 1993, 24(1): 45~51.

[3] ZHENG Guo-qu(郑国渠), TANG Mo-tang(唐谟堂)

and ZHAO Tian-cong(赵天从). 氯盐体系中铋湿法冶金的基础理论研究 [J]. J Central South University of Technology(中南工业大学学报), 1997, 28(1): 34~36.

[4] FU Cong-yue(傅崇说) and ZHENG Di-ji(郑蒂基). 关于 Cu-NH_3-H_2O 系的热力学研究 [J]. J Central South Inst Min Metall(中南矿冶学院学报), 1979, 20(1): 37~42.

[5] QIN Yi-hong(秦毅红) and WANG Yun-yan(王云燕). Bi-HNO_3-H_2O 系热力学研究 [J]. J Central South University of Technology(中南工业大学学报), 1999, 5.

[6] ZHANG Chuan-fu(张传福) and TAN Peng-fu(谭鹏夫). Physic-chemical Data Manual of Elements No. VA (第 VA 族元素物理化学数据手册) [M]. Changsha: Central South University of Technology Press, 1993: 52.

[7] Allen J B, Roger P and Joseph, J. Sandard potentials in aqueous solution [M]. New York: Marcel Dekker Inc, 1985: 182~184.

[8] YAO Yun-bin(姚允斌), XIE Tao(解　涛) and GAO Ying-min(高英敏). The Manual of Physic-chemical(物理化学手册) [M]. Shanghai: Shanghai Science and Technology Press, 1985: 230.

[9] WANG Yun-yan(王云燕). Study of preparing some chemical products of bismuth and thermodynamic equilibrium(金属铋部分化工产品的制备及热力学研究) [D]. Changsha: Central South University of Technology, 1999.

Thermodynamic equilibrium of Bi^{3+}-Cl^--H_2O system

QIN Yi-hong, WANG Yun-yan

Department of Nonferrous Metallurgy,

Central South University of Technology, Changsha 410083, P. R. China

Abstract: The concentration balance principle and mass balance principle were applied to thermodynamical analysis and calculation of Bi^{3+}-Cl^--H_2O system. The diagrams of the logarithm of equilibrium concentration of series precipitation vs pH of Bi^{3+}-Cl^--H_2O system at 25 ℃ were drawn. The results show that c^0(Bi), c^0(Cl) and pH are the important factors to the stabilization zone of each solid. From thermodynamic diagrams it could be seen that Bi_2O_3 can be obtained from the solution directly, and if one want to get highly pure BiOCl, the pH range must be controlled strictly.

Key words: Bi^{3+}-Cl^--H_2O system; Bi_2O_3; BiOCl

(编辑　吴家泉)