

高浓度铝酸钠溶液的光谱^①

邱国芳 陈念贻

(中科院上海冶金研究所, 上海 200050)

阎立诚 李 郁

(上海大学化学系, 上海 201800)

摘 要 研究了高浓度铝酸钠溶液紫外、红外和 Raman 光谱的特征峰, 并与从中析出的含水铝酸钠固体的光谱对照, 结果表明高浓度的铝酸钠溶液除含 $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ 、 $[(\text{HO}_3\text{Al}-\text{O}-\text{Al}(\text{OH})_2)_2]^{2-}$ 外, 尚存在其他的由 AlO_4 四面体组成的寡聚铝酸离子。

关键词 紫外 红外 Raman NMR 光谱

铝酸钠溶液是氧化铝生产的主要中间产物, 其离子组成甚为复杂多变。Moolenaar^[1]和我们^[2, 3]对不同浓度和制备时间的铝酸钠溶液的光谱和波谱研究表明: 稀溶液中主要含有 $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ 离子, 浓溶液中也有 $[(\text{HO})_3\text{Al}-\text{O}-\text{Al}(\text{OH})_3]^{2-}$, 即二聚离子, 高苛性溶液中还有少量 $\text{Al}(\text{OH})_6^{3-}$ 离子。

为了解释 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 溶解度曲线的转折, Kuznetsov^[4]认为: 高浓度溶液含有 $[\text{AlO}(\text{OH})_2]_n^-$ 一类聚合离子, 但其存在尚缺乏有力的证明。

高浓度铝酸钠溶液能析出几种含水铝酸钠固相, 包括 $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ (α 相) 和 $3\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (β 相) 等。

本工作对比高浓度铝酸钠溶液(特别是 α 相和 β 相初晶区的高浓度过饱和溶液)和 α 、 β 相等固体化合物的光谱, 探讨了高浓度铝酸钠溶液存在其他聚合铝酸离子的可能性。

1 实验方法

1.1 铝酸钠溶液的制备

高浓度铝酸钠溶液可用高纯铝溶入高浓度 NaOH 溶液制备。用此法可制备高度过饱和溶液(例如含 Al_2O_3 612 g/L、 Na_2O 558 g/L 或

744 g/L 的溶液), 在聚乙烯瓶中常温密封保存, 用去离子水稀释浓铝酸钠溶液, 得到各种浓度的铝酸钠溶液。

1.2 含水铝酸钠固体的合成

加固体 NaOH 于浓铝酸钠溶液, 加热、溶解, 制成质量比为 $\text{Na}_2\text{O} : \text{Al}_2\text{O}_3 : \text{H}_2\text{O} = 2.18 : 1 : 3.63$ 的溶液。冷却后析出固体 α 相, 过滤, 用无水乙醇洗涤, 抽滤, 吹干, 密封保存。加固体 NaOH 于浓铝酸钠溶液, 加热、溶解, 制成质量比为 $\text{Na}_2\text{O} : \text{Al}_2\text{O}_3 : \text{H}_2\text{O} = (2.97 \sim 3.98) : 1 : (3.57 \sim 3.79)$ 的溶液。冷却后析出固体 β 相, 用滤纸吸干母液, 密封保存。

1.3 紫外、红外、Raman 和 NMR 谱的测量

用 PERKIN ELMER System 200 FT-IR 红外光谱仪测溶液的红外光谱, 以空气为本底, KRS-5 作窗口材料。

固体的红外光谱由美国 Nicolet 7199-C 傅里叶变换红外光谱仪测得。

用岛津 2100 S 紫外光谱仪, 以氙灯为光源、去离子水为参比溶液测紫外光谱。

用 Bruker MSL-300 型 NMR 波谱仪, 在 78.17 MHz 磁场下, 以 1 mol/L AlCl_3 水溶液作外标测固体 β 相的 ^{27}Al NMR 谱。

溶液的 Raman 光谱由 SPEX RAMALOG 型 Raman 光谱仪测得, Ar^+ 激光源, 激发功率

① 收稿日期: 1995-01-24

为 600 mW。

2 实验结果

2.1 不同浓度铝酸钠溶液的紫外光谱

在以前的工作中,我们曾对中浓度以下的铝酸钠溶液的紫外光谱作了较详尽的研究,发现较浓溶液在 270 nm 处有一吸收峰^[5],我们认为是 $[(\text{HO})_3\text{Al}-\text{O}-\text{Al}(\text{OH})_3]^{2-}$;高苛性比浓溶液含有 $\text{Al}(\text{OH})_4^{3-}$ ^[3],它在 200~290 nm 范围有一宽吸收峰^[6]。本工作中,我们比较了含 Al_2O_3 612 g/L 的特浓溶液和一般铝酸钠溶液的紫外光谱,如图 1 所示。

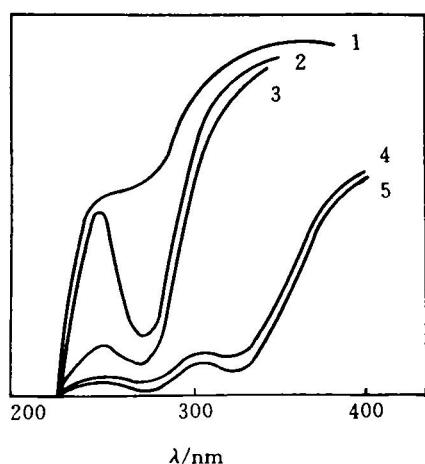


图 1 铝酸钠溶液的紫外光谱

- 1— Al_2O_3 61.2 g/L, Na_2O 74.4 g/L;
2— Al_2O_3 260 g/L, Na_2O 229 g/L;
3— Al_2O_3 237 g/L, Na_2O 259.7 g/L;
4— Al_2O_3 612 g/L, Na_2O 558 g/L;
5— Al_2O_3 612 g/L, Na_2O 744 g/L

由图 1 可看出:特浓铝酸钠溶液(曲线 4、5)除 270 nm 处有吸收峰外,在 332 nm 附近又多出一个吸收峰,这表明特浓溶液除了含有 $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ 、 $\text{Al}(\text{OH})_6^{3-}$ 、 $[(\text{HO})_3\text{Al}-\text{O}-\text{Al}(\text{OH})_3]^{2-}$ 等离子外,尚存在另外的离子;鉴于其吸收峰波长更长,且仅在浓溶液中显著存在,应是聚合程度较二聚体更高的寡聚铝酸离子。

2.2 不同浓度铝酸钠溶液的红外光谱

在对中浓度以下铝酸钠溶液的红外光谱的研究中,我们曾经发现了 $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ 和 $[(\text{HO})_3\text{Al}-\text{O}-\text{Al}(\text{OH})_3]^{2-}$ 的若干特征峰。在这里,我们比较了含 Al_2O_3 612 g/L 的特浓溶液和一般溶液的红外光谱,所得结果如图 2 所示。两种含水铝酸钠固体 α 、 β 相以及铝酸钾固体 $\text{K}_2[(\text{HO})_3\text{AlOAl}(\text{OH})_3]$ 的红外光谱也在此给出,以便比较。

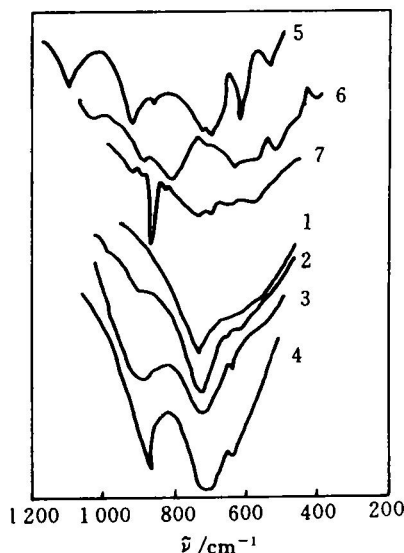


图 2 铝酸钠溶液和某些铝酸盐固体的红外光谱

- 1— Al_2O_3 61.2 g/L, Na_2O 74.4 g/L;
2— Al_2O_3 237 g/L, Na_2O 259.7 g/L;
3— Al_2O_3 612 g/L, Na_2O 558 g/L;
4— Al_2O_3 612 g/L, Na_2O 744 g/L;
5— $\text{K}_2[(\text{HO})_3\text{AlOAl}(\text{OH})_3]$ 固体;
6— α 相; 7— β 相

从图 2 可看出:特浓铝酸钠溶液(曲线 3、4)在 863 cm^{-1} 处有一特征峰,和固体的 IR 光谱对照可发现,它与 β 相($3\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)的红外特征峰颇为接近。根据 Tarte 的研究结果^[6],红外吸收峰 863 cm^{-1} 应该对应于由 AlO_4 四面体缩聚离子所引起的峰。为了验证这一结论,我们还测了 β 相的 ^{27}Al 的 NMR

谱,发现 ^{27}Al 的化学位移在72.99处(如图3所示),确实对应于 AlO_4 四面体或缩聚 AlO_4 结构^[7];而且,特浓铝酸钠溶液和 β 相的红外光谱与 $\text{K}_2[(\text{HO})_3\text{AlOAl}(\text{OH})_3]$ 的IR谱有较大差异,后者已用X射线方法确定其中存在 $[(\text{HO})_3\text{AlOAl}(\text{OH})_3]^{2-}$ 二聚离子^[8]。由此说明:特浓铝酸钠溶液存在与 $[(\text{HO})_3\text{AlOAl}(\text{OH})_3]^{2-}$ 不同的由 AlO_4 四面体组成的寡聚铝酸离子。

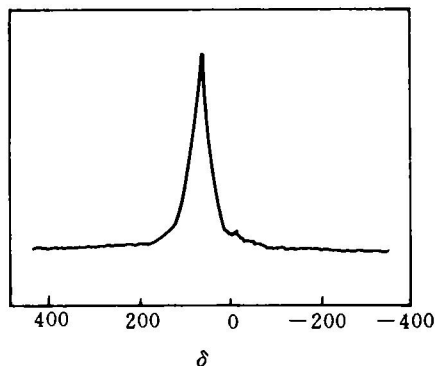


图3 含水铝酸钠固体 β 相的 ^{27}Al NMR谱

2.3 不同浓度铝酸钠溶液的 Raman 光谱

各种浓度铝酸钠溶液的 Raman 光谱示于图4。比较可见,稀溶液(曲线1)在 625cm^{-1} 处有一特征峰,对应于 $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ 离子;一般浓溶液(曲线2)在 540cm^{-1} 和 704cm^{-1} 处多出两个特征峰,对应于 $[(\text{HO})_3\text{AlOAl}(\text{OH})_3]^{2-}$;特浓溶液(曲线3、4)在 440cm^{-1} 处又多一特征峰,与 α 相的 Raman 峰相对应。图2中 α 相的红外光谱表明其所含铝酸离子应由缩聚 AlO_4 四面体组成的阴离子^[1],这和 Gessner^[9]对 α 相 ^{27}Al NMR 谱的研究结论相一致。由此也说明,特浓铝酸钠溶液中含有除 $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ 、 $[(\text{HO})_3\text{AlOAl}(\text{OH})_3]^{2-}$ 以外的由 AlO_4 四面体组成的寡聚铝酸离子,鉴于高浓度铝酸钠溶液以及 β 相的光谱都有 Al-O-Al 集团的特征峰,这些离子很可能具有下列一类结构:

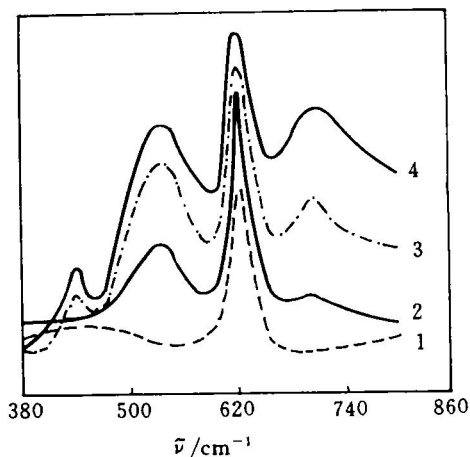
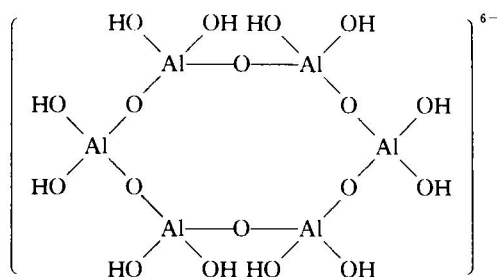
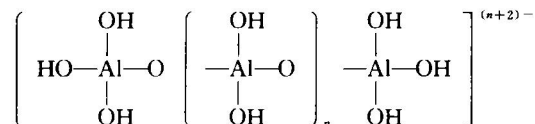


图4 铝酸钠溶液的 Raman 光谱

- 1— Al_2O_3 61.2 g/L, Na_2O 74.4 g/L;
2— Al_2O_3 260 g/L, Na_2O 229 g/L;
3— Al_2O_3 612 g/L, Na_2O 558 g/L;
4— Al_2O_3 612 g/L, Na_2O 744 g/L

3 结论

本工作中,我们利用紫外、红外、Raman 光谱和 NMR 谱方法,研究了特浓铝酸钠溶液和含水铝酸钠固体 α 、 β 相,得出如下结论:

(1) 特浓铝酸钠溶液除含 $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ 和 $[(\text{HO})_3\text{AlOAl}(\text{OH})_3]^{2-}$ 离子外,尚含有其他缩聚铝酸离子。

(2) α 、 β 相初晶区范围的过饱和溶液中,可能含有 α 、 β 相所含有的铝酸阴离子,它们都是由 AlO_4 四面体组成的缩聚离子,其组成和结构应不同于 $[(\text{HO})_3\text{AlOAl}(\text{OH})_3]^{2-}$ 。由于 α 相和 β 相单晶未能制取,难于用X射线衍射确定晶体中原子的排列,这些缩聚离子的离子结构尚待进一步研究。

参考文献

- 1 Moolenaar R J, Evans J C, McKeever L D. J Phys Chem, 1970, 74(20): 3629.
- 2 陈念贻. 氧化铝生产的物理化学. 上海: 上海科技出版社, 1962.
- 3 柳妙修, 曹益林, 陈念贻. 金属学报, 1991, 27(6): B443.
- 4 Kuznetsov S I, Dereogankin V A. Physical Chemistry of Aluminum Production by the Bayer Method. Moscow: Metallurgy Publishing House, 1964.
- 5 Chen Nianyi, Liu Miaoxiu, Cao Yilin, Tang Bo, Hong mei. Science in China, 1993, 36(1): B32.
- 6 Tarte P. Spectrochimica Acta, 1967, 23A(7): 2127.
- 7 Akitt J W. Prog Nucl Magn Reson Spectrsc, 1970, 21(1-2): 1-149.
- 8 Johansson G. Acta Chem Scand, 1966, 20: 505.
- 9 Gessner W, Weinberger M, Muller D. Z Anorg Allg Chem, 1987, 27: 547.

SPECTROSCOPIC STUDY ON HIGHLY CONCENTRATED SODIUM ALUMINATE SOLUTIONS

Qiu Guofang, Chen Nianyi

Shanghai Institute of Metallurgy, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050

Yan Lichen, Li Yu

Department of Chemistry, Shanghai University, Shanghai 201800

ABSTRACT Raman, UV, IR spectra were used concurrently to study the structure of highly concentrated sodium aluminate solutions. Compared with the spectra of some solid hydrated aluminates, it was concluded that besides $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ and $[(\text{HO})_3\text{Al}-\text{O}-\text{Al}(\text{OH})_3]^{2-}$ some oligomeric anions consisting of AlO_4 tetrahedra were formed in these solutions.

Key words UV IR Raman spectrum

(编辑 李 军)