

铝酸钠溶液制备历史对溶液结构和性质的影响^①

陈念貽 柳妙修

杨金秀

(中科院上海冶金研究所)

(上海科技大学)

戚立宽

(山东铝厂)

摘 要

实验表明:化学组成相同的铝酸钠溶液,可能由于有不同的结构和物理化学性质。铝酸钠溶液在制备后的放置期间,结构和光谱性质均有缓慢变化。因为这种溶液含有 $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ 、 $\text{Al}(\text{OH})_6^{3-}$ 、 $[(\text{OH})_3\text{Al}-\text{O}-\text{Al}(\text{OH})_3]^{2-}$ 等含铝阴离子,各种离子之间可以互相转化,但因转化过程牵涉到有共价性的 $\text{Al}-\text{O}$ 键的形成或断裂,故转化反应进展甚慢。铝酸钠溶液制备后,各铝酸离子的比例可能未达平衡,故放置中仍有变化。在到达平衡前,制备条件应对溶液结构和溶液的物理化学性质有显著影响。

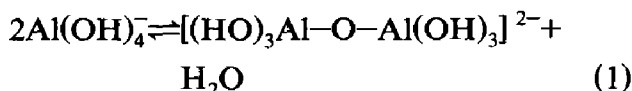
关键词: 铝酸钠溶液, 制备史, 溶液结构, 物理化学性质

铝酸钠溶液是氧化铝生产的重要中间产物,其结构和性质为铝冶金工作者所关心,对不同浓度和苛性比的铝酸钠溶液结构和性质虽有大量研究报导^{[1][2]},但说法不一。我们则发现:铝酸钠溶液的制备历史对其结构和性质有显著影响,即化学组成相同的溶液可以有不同的结构和物理化学性质。

供我们实验的铝酸钠溶液系用高纯铝溶入化学纯的 NaOH 溶液制成。制成后,放入聚乙烯塑料瓶密封保存。实验时或用纯水稀释或补加固体 NaOH 以调整成分,配成有各种制备历史的铝酸钠溶液。

1 制备史对铝酸钠溶液 Raman 光谱和紫外光谱的影响

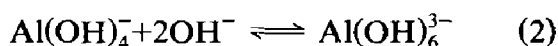
根据文献〔2〕,铝酸钠溶液中有可逆反应



铝酸钠溶液 Raman 光谱的 625 cm^{-1} 峰均代表 $\text{Al}(\text{OH})_4^-$, 540 和 710 cm^{-1} 处峰均代表二聚离子 $[(\text{HO})_3\text{Al}-\text{O}-\text{Al}(\text{OH})_3]^{2-}$ 。反应(1)中的 $2\text{Al}(\text{OH})_4^-$ 在浓溶液中右移形成较多的 $[(\text{HO})_3\text{Al}-\text{O}-\text{Al}(\text{OH})_3]^{2-}$,在稀释后的溶液中左移并导致 540 cm^{-1} 和 710 cm^{-1} 峰减小乃至不明显。实验表明这是一个慢过程。例如:取含 Al_2O_3 280 g/l 和 Na_2O 341 g/l 的溶液,制备后放置 40 天,然后加水稀释至 6 倍,考虑其 540 cm^{-1} 峰和 710 cm^{-1} 峰的缩小过程,如图 1 所示,稀释后, 540 cm^{-1} 峰和 710 cm^{-1} 峰仍明显。经 4 h 后才缩小至不明显。实验还表明:将高纯铝溶入浓 NaOH 溶液制成铝酸钠浓溶液后,放置过程中 540 cm^{-1} 峰和 710 cm^{-1} 逐渐增高,这表明制备后 $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ 部分地缩合形成二聚离子是一个慢过程。

^①属国家自然科学基金资助项目;于 1991 年 11 月 15 日收到

我们曾证明⁽³⁾: 铝酸钠溶液中还有一个可逆反应



含 $\text{Al}(\text{OH})_6^{3-}$ 较多的高苛性比浓溶液的 Raman 光谱有一个 470 cm^{-1} 峰, 将它与合成的固体化合物 $\text{Ca}_3[\text{Al}(\text{OH})_6]_2$ 含有 $\text{Al}(\text{OH})_6^{3-}$ 离子的固体化合物) 的 Raman 光谱对照, 可以肯定该 470 cm^{-1} Raman 峰代表 $\text{Al}(\text{OH})_6^{3-}$ 。含 $\text{Al}(\text{OH})_6^{3-}$ 较多的高苛性比浓溶液稀释后, 其 470 cm^{-1} 峰的消失也比较慢, 说明 $\text{Al}(\text{OH})_6^{3-}$ 分解形成 $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ 和 OH^- 的过程也是一个慢过程。我们用两种方法制备含 Al_2O_3 280 g/l 和 Na_2O 341 g/l 的铝酸钠溶液, 其中的溶液 I 是将高纯铝溶入浓 NaOH 溶液, 直接制成上述成分的溶液, 并放置 120 天; 溶液 II 是将高纯铝溶入较稀的 NaOH 溶液, 制成苛性比 1.48 的溶液, 并放置 45 天, 然后补加固体 NaOH 调整成分, 使其与溶液 I 的成分相同。图 2 和图 3 分别表示这两种溶液的 Raman 光谱和紫外光谱。

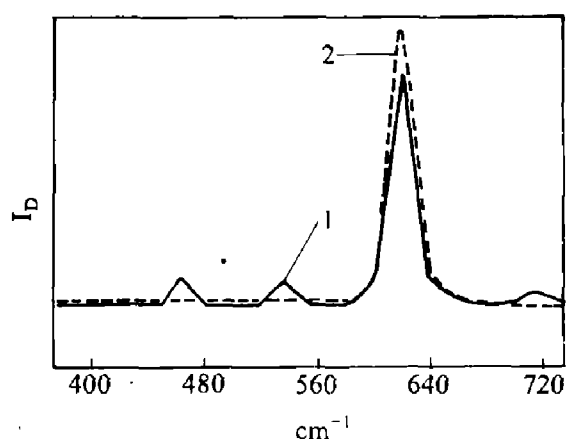


图 1 放置过程中铝酸钠溶液 Raman 光谱的变化

1—稀释后; 2—稀释后放置 4 h

从图 2 和图 3 可以看出: 溶液 I 的 Raman 光谱表明它含有较多的 $\text{Al}(\text{OH})_6^{3-}$, 溶液 II 的 Raman 光谱则表明它含有较多的 $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ 和 $[(\text{HO})_3\text{Al}-\text{O}-\text{Al}(\text{OH})_3]^{2-}$ 。溶液 I 的紫外光谱也与溶液 II 很不相同。这是制备历史对铝酸钠溶液结构影响的一个实例。

我们的实验还表明: 高苛性比浓铝酸钠溶液在制备后的放置过程中, 其 $2650 \text{ \AA}$ 附近的紫外光吸收率增大。这可能是形成较多的 $\text{Al}(\text{OH})_6^{3-}$ 所致。

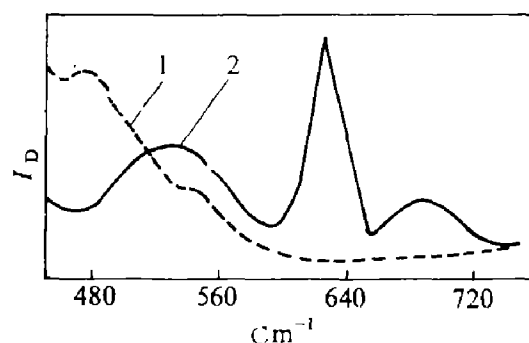


图 2 不同制备历史的铝酸钠溶液的 Raman 光谱

1—样品 I; 2—样品 II

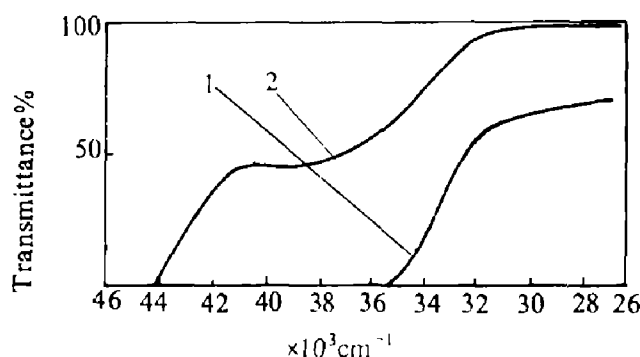


图 3 不同制备历史的铝酸钠溶液的紫外光谱

1—样品 I; 2—样品 II

2 制备历史对铝酸钠溶液电导和粘度的影响

图 4 表示用两种方法制备的含 Al_2O_3 281 g/l、 Na_2O 341 g/l 的铝酸钠溶液在放置过程中的粘度变化曲线。样品 I 系由高纯铝溶入 NaOH 溶液直接配成。样品 II 系先用高纯铝溶入 320 g/l NaOH 的溶液, 制成苛性比较低的溶液并放置 15 天, 再补加固体 NaOH 配成和样品 I 成分相同的溶液。这两种成分相同但制备历史不一的溶液, 其粘度有显著差别, 而且都在放置过程中出现上升趋势并似有振荡

现象^①。

上述两种溶液在 240 °C 时的电导度也有显著差异。其中, 样品 I 放置 17 天后电导度为 $0.03 \Omega/\text{cm}$, 样品 II 则为 $0.038 \Omega/\text{cm}$ 。可以注意到粘度较大的样品电导度较小, 两种溶液的 Raman 光谱亦有显著差异。溶液样品 I 在 540 cm^{-1} 附近的 Raman 峰较溶液样品 II 高得多。对照 $\text{K}_2[(\text{HO})_3\text{Al}-\text{O}-\text{Al}(\text{OH})_3]$ 和 $\text{Ba}_2[\text{Al}_2(\text{OH})_{10}]$ 晶体的 Raman 光谱可知: 540 cm^{-1} 或 550 cm^{-1} 附近的 Raman 峰可能代表 $[(\text{HO})_3\text{Al}-\text{O}-\text{Al}(\text{OH})_3]^{2-}$ 或 $[\text{Al}_2(\text{OH})_{10}]^{4-}$ 一类寡聚离子。它们含量的增加显然应引起粘度增大或电导减小。

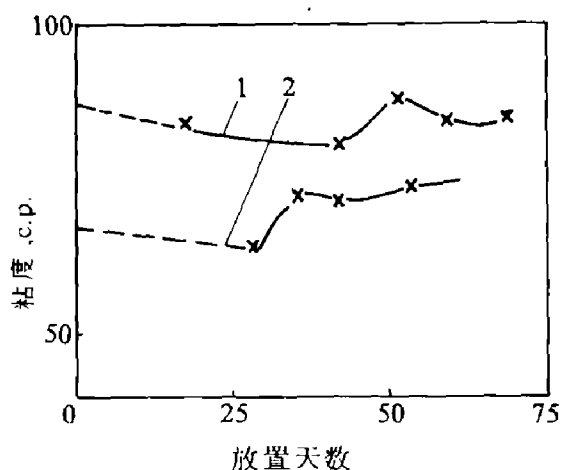


图 4 两种不同制备方法制备的铝酸钠溶液在 240°C 时的粘度变化
1—样品 I; 2—样品 II

我们通过量子化学计算来研究各种铝酸离子互相转化的反应时, 发现各种铝酸离子的 Al—O 键均有明显的共价性。例如:

$[(\text{HO})_3\text{Al}-\text{O}-\text{Al}(\text{OH})_3]^{2-}$ 离子最稳定的构型原子净电荷分布如图 5:

Al—O—Al 桥的 Al—O 键重叠居积数为 0.47。这说明 Al—O 键有明显的共价性, 其形成和断裂均需活化能, 但可能是慢过程。 $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ 和 $\text{Al}(\text{OH})_6^{3-}$ 相互转化牵涉到 sp^3 轨道和 sp^3d^2 轨道的相互转化, 即牵涉到能级高的 d 轨道, 这也可能是高活化能和较慢的反应。由于反应慢, 不同的非平衡态可以长期存在, 不同制备历史的溶液可长期保持不同的非平衡态。这可能就是制备历史能影响铝酸钠溶液结构和物理化学性质的原因。

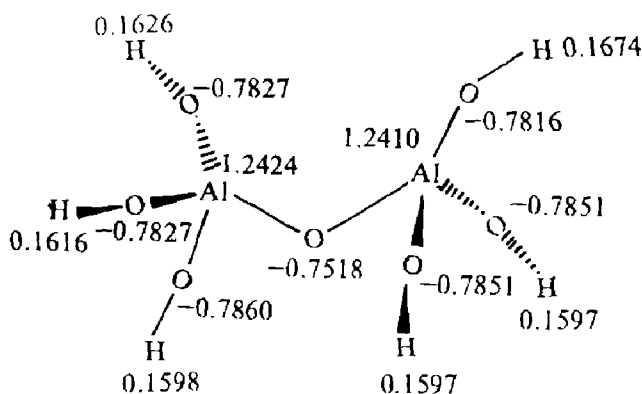


图 5 最稳定的构型原子净电荷分布

参考文献

- 1 陈念贻. 氧化铝生产的物理化学. 上海: 上海科技出版社, 1962
- 2 Moolenaar R J, Evans J C, Mc Keever L D. Journal of physical Chemistry, 1970 74: 3629
- 3 Ivekovic H, Vroski T, Pavlovic D. Croatica Chimica Acta 1956, 28: 41

① 前人曾发现低苛性比稀溶液分解前有振荡现象^[3], 我们研究的高苛性比溶液不会分解, 但好象亦有振荡现象, 这显示了铝酸钠溶液的复杂性。