

铝酸钠溶液阴离子的量子化学研究^①

刘洪霖 黄世萍 陈念貽

(中科院上海冶金研究所)

摘 要

配合铝酸钠溶液的光谱研究,作了有关铝酸离子的量子化学计算;采用从头计算法估算若干铝酸离子的总能量和相对稳定性。表明在水溶液中 $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ 和 $[(\text{HO})_3\text{Al}-\text{O}-\text{Al}(\text{OH})_3]^{2-}$ 较 AlO_2^- 、 $[(\text{HO})_3\text{Al} \langle \begin{smallmatrix} \text{H} \\ \text{O} \\ \text{H} \end{smallmatrix} \rangle \text{Al}(\text{OH})_3]^{2-}$ 稳定。采用 DVX α 法计算各铝酸离子的 HOMO 和 LUMO 过渡态,以解释铝酸钠溶液的紫外光谱,量子化学计算结果和铝酸钠溶液光谱研究结果是一致或不矛盾的。

关键词: 铝酸钠溶液 阴离子 量子化学计算

铝酸钠溶液是氧化铝生产的中间产物,其结果为铝冶金工作者所关心^[1],近年来,我们在运用 Raman 光谱、紫外光谱、红外光谱和核磁共振谱研究铝酸钠溶液的同时,也对铝酸钠溶液中可能存在的各种铝酸离子作了量子化学计算,并用光谱测量结果验证计算结果。

1 计算方法

各种铝酸离子的电子结构和能量计算均用量子化学从头计算法 HONDO 程序。对于 AlO_2^- 、 $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ 等较小的阴离子和分子则先用 STO 3G 基组优化体系的平衡几何构型,然后再以价层分裂基 3-21G 基组计算总能量,以求得更精确的结果。对于较大的离子(如 $[(\text{HO})_3\text{Al}-\text{O}-\text{Al}(\text{OH})_3]^{2-}$) 体系,则先用半经验的 MNDO 方法优化平衡构型,再用从头计算法计算总能量。

鉴于量子化学 X α 方法的过渡态模型考虑了体系的驰豫效应,计算激发能较精确,故本工作有关紫外光谱的研究采用 DVX α 方法的 Ellis 程序计算。

上述各种计算均在 VAX 8350 中型机上实现。

2 计算结果和讨论

2.1 AlO_2^- 和 $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ 离子的相对稳定性

固体偏铝酸钠(NaAlO_2)和铝酸钠溶液都曾被认为含 AlO_2^- 离子,但 X-射线衍射证明:固体 NaAlO_2 并不含 AlO_2^- ,而是含有 AlO_4 四面体共隅的三维网络,铝酸钠溶液中是否含 AlO_2^- 亦无有力证明。而近年来多数文献倾向于铝酸钠溶液含 $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ (四面体或近四面体构型)^[2,3]。

本研究采用量子化学的从头计算法计算 $\text{AlO}_2^- + 2\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ (四面体构型) 的能量差值。首先对 H_2O 、 AlO_2^- 进行能量梯度法全优化,结果前者为 C_{2v} 对称, $R(\text{O}-\text{H}) = 0.99 \text{ \AA}$, $\angle\text{HOH} = 100(^{\circ})$; 后者为 $D_{\infty h}$ 对称, $R(\text{Al}-\text{O}) = 1.62 \text{ \AA}$ 。对于 $\text{Al}(\text{OH})_4^-$, 优化时限定 T_d 对称性,算出 $R(\text{Al}-\text{O}) = 1.64 \text{ \AA}$, $R(\text{O}-\text{H}) = 0.96 \text{ \AA}$ 。根据优化构型算出下列反应



^①本课题属国家自然科学基金资助项目;本文于 1991 年 12 月 22 日收到

系强放热反应, 故在水溶液中 $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ 应远较 AlO_2^- 稳定。另外, 量子化学计算还表明: 两个 H_2O 分子接近 AlO_2^- 离子后, H_2O 分子中的一个 O—H 键的电子云将转移到 Al—O 键附近形成 Al—O—H 键, 亦即形成 $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ 离子。

我们曾测量铝酸钠溶液的 ^{27}Al 核磁共振谱, 结果表明铝酸钠稀溶液 ^{27}Al 的化学位移为 79.8 ppm, 铝酸钠浓溶液 ^{27}Al 的化学位移变化于 70~79 ppm 之间。这表明铝酸钠溶液中的 ^{27}Al 是四配位的^[4]。另外, 实验证明, 铝酸钠稀溶液的 Raman 光谱主峰和红外光谱主峰位置都会因用氘代氢而改变, 可见铝酸离子是含有氢原子的阴离子^[2], 这说明我们的量子化学计算结果和实验事实是一致或不矛盾的。

2.2 关于 $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ 离子的构型和电子结构

鉴于若干文献讨论过 $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ 的平面构型 (C_4 对称) 存在的可能性^[5]。我们对比了 $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ 离子四面体构型和平面构型的相对稳定性, 对平面型的 $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ 作键长优化, 得到 $R(\text{Al—O})=1.67 \text{ \AA}$, $R(\text{O—H})=0.97 \text{ \AA}$, 四面体型 $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ 比正方形型 $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ 能量低 306 kJ/mol。故四面体型 $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ 比正方形型 $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ 更为稳定, 从能量细分可知: 四面体型有利于原子核对电子吸引能的增加, 所以四面体构型更为稳定。

四面体型 $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ 离子中各原子的净电荷值为: Al 原子+1.35 e, O 原子-0.658 e, H 原子+0.071 e, Al—O 键重叠集居数为 0.44。由此可见: Al—O 键是具有部分离子性的共价键。

2.3 关于 $[(\text{HO})_3\text{Al—O—Al}(\text{OH})_3]^{2-}$ 和 $[(\text{HO})_3\text{Al} \langle \begin{smallmatrix} \text{H} \\ \text{O} \\ \text{H} \end{smallmatrix} \rangle \text{Al}(\text{OH})_3]^{2-}$ 离子的相对稳定性

文献 [1][2] 中 $[(\text{HO})_3\text{Al—O—Al}(\text{OH})_3]^{2-}$ 和 $[(\text{HO})_3\text{Al} \langle \begin{smallmatrix} \text{H} \\ \text{O} \\ \text{H} \end{smallmatrix} \rangle \text{Al}(\text{OH})_3]^{2-}$ 的存在都有过讨论。因从铝酸钾浓溶液中析出的 $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 晶体经 X-射线衍射分析证明含有 $[(\text{HO})_3\text{Al—O—Al}(\text{OH})_3]^{2-}$ 离子, 通过晶体

和铝酸钠溶液的 Raman 光谱和红外光谱的对比, 已证明铝酸钠浓溶液含有 $[(\text{HO})_3\text{Al—O—Al}(\text{OH})_3]^{2-}$ 离子^[2]。 $[(\text{HO})_3\text{Al} \langle \begin{smallmatrix} \text{H} \\ \text{O} \\ \text{H} \end{smallmatrix} \rangle \text{Al}(\text{OH})_3]^{2-}$ 离子在溶液中的存在, 则尚无有力证明。

我们对上述两种寡聚离子作量子化学计算。先用 MNDO 方法对它们的构型作优化, 优化结果: $[(\text{HO})_3\text{Al—O—Al}(\text{OH})_3]^{2-}$ 离子的两个端基的 $R(\text{O—Al})=1.75 \text{ \AA}$, $R(\text{O—H})=0.97 \text{ \AA}$, 氧桥的 $\angle \text{AlOAl}=134 (^\circ)$, $R(\text{Al—O})=1.67 \text{ \AA}$, 离子对称性属 C_s 点群。 $[(\text{HO})_3\text{Al} \langle \begin{smallmatrix} \text{H} \\ \text{O} \\ \text{H} \end{smallmatrix} \rangle \text{Al}(\text{OH})_3]^{2-}$ 离子两个端基 $R(\text{O—Al})=1.72 \text{ \AA}$, $R(\text{O—H})=0.97 \text{ \AA}$, 中部 $\angle \text{AlOAl}=112 (^\circ)$, $R(\text{O—Al})=2.22 \text{ \AA}$, $R(\text{O—H})=0.95 \text{ \AA}$, $\angle \text{HOO}=95 (^\circ)$ (见图 1)。

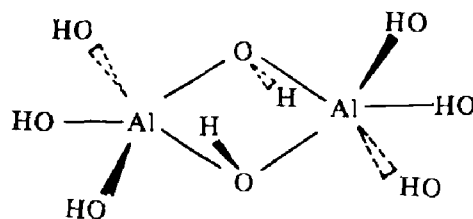
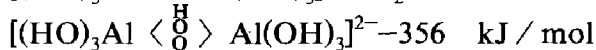


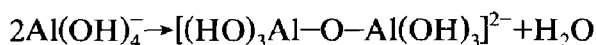
图 1 $[(\text{HO})_3\text{Al} \langle \begin{smallmatrix} \text{H} \\ \text{O} \\ \text{H} \end{smallmatrix} \rangle \text{Al}(\text{OH})_3]^{2-}$ 的构型

本文作者采用量子化学从头计算法算出的 $[(\text{HO})_3\text{Al—O—Al}(\text{OH})_3]^{2-} + \text{H}_2\text{O}$ 以及 $[(\text{HO})_3\text{Al} \langle \begin{smallmatrix} \text{H} \\ \text{O} \\ \text{H} \end{smallmatrix} \rangle \text{Al}(\text{OH})_3]^{2-}$ 的能量差值, 证明下列反应是强吸热反应:



由此可见 $[(\text{HO})_3\text{Al} \langle \begin{smallmatrix} \text{H} \\ \text{O} \\ \text{H} \end{smallmatrix} \rangle \text{Al}(\text{OH})_3]^{2-}$ 远不如 $[(\text{HO})_3\text{Al—O—Al}(\text{OH})_3]^{2-}$ 稳定, 这或许就是溶液和晶体中都有 $[(\text{HO})_3\text{Al—O—Al}(\text{OH})_3]^{2-}$ 离子的存在, 而 $[(\text{HO})_3\text{Al} \langle \begin{smallmatrix} \text{H} \\ \text{O} \\ \text{H} \end{smallmatrix} \rangle \text{Al}(\text{OH})_3]^{2-}$ 的存在则未被证实的原因。

还可以设想: 下列反应过程中



当两个 $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ 离子互相接近并相互作用时, 过渡能可能与 $[(\text{HO})_3\text{Al} \langle \begin{smallmatrix} \text{H} \\ \text{O} \\ \text{H} \end{smallmatrix} \rangle \text{Al}(\text{OH})_3]^{2-}$ 相近, 故反应活化能较高^①。反应较慢, 这和实验

(下转 P36)

① 反应活化能较高的另一合理解释是: Al—O 键有共价性, 故其形成或断裂均需活化能

5 结论

(1) 氯化镍溶液的表面张力和粘度, 均随浓度的升高而增加, 随温度的增加而降低。镍浓度在 120 g/L 以下时, 电导率随浓度的升高而增大; 在 120~180 g/L 时, 电导率的变化不大; 在 180 g/L 以上时, 电导率反而随浓度的增加而下降。此外, 温度增加, 电导率也增加;

(2) 为得到表面状况良好和内应力小的阴极镍, 应采用以下工艺条件: 120 g/L Ni^{2+} , pH=1, $T=65\text{ }^{\circ}\text{C}$, 阴极电流密度 150~250 A/ m^2 , 电流效率约 96.5 %;

(3) 氯化镍电解液中存在少量钴、铁, 对电积镍的电流效率和能耗没有明显影响, 但存在少量铅, 能使电积镍的能耗增加;

(4) 从电积镍的形貌、结晶取向、电流效率、能耗等几方面综合考虑, 当 TBP 或 N-235 单独存在时, TBP 应小于 10 mg/L, N-235 应小于 10 mg/L。当 TBP 和 N-235 共存时, TBP 应小于 2 mg/L, N-235 应小于 3 mg/L。

参考文献

- 1 Osseo-Asare K, Miller J D. Hydrometallurgy (Research, Development and Plant Practice). New York, 1983. 664.
- 2 Proceedings of SMM'S Nickel and Cobalt Refining Process, Dallas, Texas, Feb. 1982. 14-18.
- 3 Hougen L R, Parkinson R, Saetire J and Van Weert G. CIM Bull. 1977, 70: 136-143.
- 4 Anonymous, Eng. and Min. J., 1980, (February): 35-36.
- 5 龚乾, 廖洪. 化工冶金, 1990, 11(1): 40-45.
- 6 龚乾, 杨涛, 胡洁雪. 有色金属, 1991, 43(4): 76-80.

(上接 P31)

事实是符合的^[6]。

2.4 $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ 、 $[(\text{HO})_3\text{Al}-\text{O}-\text{Al}(\text{OH})_3]^{2-}$ 和 $\text{Al}(\text{OH})_6^{3-}$ 紫外光谱的估算

计算紫外光谱所取的离子构型, $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ 取 T_d 构型, $[(\text{HO})_3\text{Al}-\text{O}-\text{Al}(\text{OH})_3]^{2-}$ 取 C_s 构型, $\text{Al}(\text{OH})_6^{3-}$ 取 O_h 构型。应用 DVX α 方法计算各铝酸离子的最高占有轨道(HOMO)和最低空轨道(LUMO)的能量差值, 以粗略估计各种铝酸离子的紫外吸收峰位置, 其结果如下:

$\text{Al}(\text{OH})_4^-$	2 344 Å
$\text{Al}(\text{OH})_6^{3-}$	2 647 Å
$[(\text{HO})_3\text{Al}-\text{O}-\text{Al}(\text{OH})_3]^{2-}$	2 666 Å

这和我们对于铝酸钠溶液所作的紫外光谱测量结果是一致或不矛盾的: $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ 的紫外吸收峰被 NaOH 溶液在 2 300 Å 附近的强吸收所掩盖, 含有 $[(\text{HO})_3\text{Al}-\text{O}-\text{Al}(\text{OH})_3]^{2-}$ 的铝酸

钠浓溶液吸收峰在 2 700 Å 附近。我们以前的工作证明: 高苛性比的铝酸钠溶液含有 $\text{Al}(\text{OH})_6^{3-}$, 其紫外光谱 2 300-2 900 Å 波段有强吸收, 计算吸收峰位置恰在此波段的中央, 因此计算和实验也是符合的。

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, Mac Keever L D. Journal of Physical Chemistry, 1970, 74: 3629.
- 3 Игнатев И С, идр. Материалы, Н76, (12): 1230.
- 4 Harris R K, Mann B E. NMR and the Periodic table, London: Academic Press, 1979. 279.
- 5 Carreira L A, Maroni V A, Swaine J W, Plumb R C. Journal of Chemical Physics, 1966, 45: 2216.
- 6 陈念贻, 柳妙修, 曹益林, 科学通报, 1991, 36: 1520.