

## 多核 NMR 在相图研究中的应用——

### $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-Al}_2(\text{SO}_4)_3\text{-H}_2\text{O}$ 体系的 $^{23}\text{Na}$ 、 $^{27}\text{Al}$ NMR 研究\*

毛希安                      徐广智

(中国科学院化学研究所, 北京)

唐育祺

(北京大学化学系)

袁鉴卿                      袁汉珍

(中国科学院武汉物理研究所, 武汉)

前文<sup>[1]</sup>报道了多核 NMR 方法研究  $\text{NaCl-NH}_4\text{Cl-H}_2\text{O}$  体系相图, 表明具有不受其它离子干扰和快速、简便等优点。本文用  $^{23}\text{Na}$ 、 $^{27}\text{Al}$  NMR 方法研究了  $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-Al}_2(\text{SO}_4)_3\text{-H}_2\text{O}$  体系, 指出 20℃ 时平衡固相中有  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$  及  $\text{NaAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  等水合物和复盐存在, 与其它方法所得结果吻合<sup>[2,3]</sup>。

## 实 验 部 分

分析纯  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  于 120℃ 干燥 8 小时, 保存在干燥箱中备用。对分析纯  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$  用 EDTA-Zn 经典返滴方法<sup>[4]</sup> 分析, 证实共组成为  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ , 符合 NMR 定量分析要求。

准确称取  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$  和水, 混合于 20 mL 磨口试管中。各试管中  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  及  $\text{H}_2\text{O}$  的百分组成见表 1。为促进达到相平衡, 先将试管微热, 待样品完全溶解后, 在  $18 \pm 2^\circ\text{C}$  的室温下静置 5 天, 之后又置于恒温摇床内在  $20.0 \pm 0.5^\circ\text{C}$  恒温摇振 18 小时后, 于相同温度下静置 4 小时, 再取出上层清液作 NMR 测定。 $\text{Na}_2\text{SO}_4$  基准液浓度为  $0.610 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  基准液浓度为  $0.329 \text{ mol L}^{-1}$ 。

NMR 谱仪为 Varian XL-200 型, 探头温度为  $21 \pm 1^\circ\text{C}$ ,  $^{23}\text{Na}$  共振频率为 52.90 MHz,  $^{27}\text{Al}$  共振频率为 52.11 MHz。为使外标与样品的化学位移增大以便于积分, 用加有稀土离子  $\text{Dy}^{3+}$  的  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  和  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  溶液封于毛细管中分别作  $^{23}\text{Na}$  和  $^{27}\text{Al}$  的外标, 利用外标的磁化率效应<sup>[5]</sup>, 有效地将外标和样品的化学位移拉开。对  $^{23}\text{Na}$ ,  $\Delta\delta = 39.4 \text{ ppm}$ , 对  $^{27}\text{Al}$ ,  $\Delta\delta = 14.6 \text{ ppm}$ 。有趣的是, 外标中  $^{23}\text{Na}$  和  $^{27}\text{Al}$  峰并没有因  $\text{Dy}^{3+}$  的加入而变宽。

1986年4月7日收到初稿, 11月3日收到修改稿。

\*本工作为中国科学院武汉物理所开放实验室科学基金资助课题。

## 结 果 与 讨 论

所有样品的  $^{23}\text{Na}$  和  $^{27}\text{Al}$  峰相对外标的化学位移均无变化。根据谱线积分强度，分别求得每个样品和基准物相对于确定外标的相对强度  $I$  和  $I_0$ ，再由下式<sup>[1]</sup>：

$$c = (I/I_0) c_0$$

可求出每个样品中  $\text{Na}^+$  和  $\text{Al}^{3+}$  的摩尔体积浓度，进而可得出液相中  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  与  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  的重量比，结果列于表 1。

相图绘制方法与前文相同<sup>[1]</sup>。如图1，在三角坐标中由液相重量比画出液相组成线，根据每个相点的结线定出液相组成点。 $\text{Na}_2\text{SO}_4$  和  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  的饱和溶解度由文献<sup>[6]</sup>查得。

### 复盐的判断

相点1, 4, 5, 6, 7等五点的液相组成落在同一条线上 (AD)，而相点12~22等十一点则对应着另一条线 (AE)，所有这些点都必定落在三相区内，据此，可判断体系中存在两个三相点，因而有复盐存在。

表1  $^{23}\text{Na}$  及  $^{27}\text{Al}$  NMR 定量结果

Table 1  $^{23}\text{Na}$  and  $^{27}\text{Al}$  NMR quantitative results of sodium sulfate-aluminium sulfate-water system

样品号	固液总组成			NMR 相对强度		液相重量比
	$\text{Na}_2\text{SO}_4$	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	$\text{H}_2\text{O}$	$^{23}\text{Na}$	$^{27}\text{Al}$	$\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$
1	2.95	32.84	64.01	1.83	5.48	14.1/85.9
2	2.01	28.26	69.74	1.24	6.30	8.8/91.2
3	3.08	24.87	72.06	1.61	5.88	11.7/88.3
4	3.47	28.77	67.75	1.79	5.18	14.6/85.4
5	4.32	25.93	69.75	1.72	5.27	13.8/86.2
6	5.53	25.41	69.06	2.02	5.88	14.4/85.6
7	7.80	27.19	65.01	2.09	5.92	14.5/85.5
8	8.29	25.01	66.70	2.64	5.12	20.2/79.8
9	8.17	22.30	69.54	3.14	4.48	25.6/74.4
10	10.07	22.74	67.18	4.23	4.08	33.7/66.3
11	12.97	23.50	63.53	5.47	3.88	40.7/59.3
12	15.04	23.33	61.63	6.42	3.88	44.8/55.2
13	15.04	20.08	64.89	6.25	3.72	45.2/54.8
14	17.48	21.15	61.37	6.73	4.07	44.7/55.3
15	21.45	19.97	58.58	6.68	3.97	45.6/54.4
16	15.61	17.60	66.79	6.05	3.70	44.5/55.5
17	21.94	16.56	61.50	5.97	3.70	44.3/55.7
18	26.09	13.54	60.37	5.47	3.59	42.8/57.2
19	23.74	11.83	64.43	5.97	3.62	44.7/55.3
20	25.34	9.98	64.67	5.98	3.62	44.8/55.2
21	20.98	12.11	66.92	6.42	3.62	46.5/53.5
22	30.02	8.13	61.86	5.92	3.62	44.5/55.5
23	23.67	5.60	70.72	6.27	1.83	62.7/37.3
24	24.68	2.79	72.54	7.20	1.13	75.8/24.2
25	29.60	1.68	68.71	7.40	1.19	75.3/24.7

按三角形规则<sup>[7]</sup>，如果是稳定复盐，则其组成必落在 AD、AE 线之间，若是不稳定复盐，则其组成将落在 AD、AE 线之外。图中 6, 7, 12, 13 等相点均落在三相区内，所以定是稳定复盐。同时，由于复盐的组成均呈简单整数比，由计算可知，只有复盐  $\text{NaAl}(\text{SO}_4)_2$  落在 AD、AE 之间 ( $\text{Na}_2\text{SO}_4:\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 = 29.3/70.7$ )。所以可简便而快速地判断复盐的存在。

### 水合物的判断

水合物  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  的存在是显然的。如果平衡体系中是无水  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ，则在相图中有可能将 19, 20, 21, 22, 等相点划到二相区内，这与实验结果不符。所以  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  必以水合物的形式存在。同理，可以判断  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  和复盐  $\text{NaAl}(\text{SO}_4)_2$  在平衡体系中都以水合物的形式存在。由文献<sup>[3]</sup>知，这些水合物的组成为  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ ， $\text{NaAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ，以此为参考绘制的相图与实验结果吻合。

本文所得到共饱和点 p 及 q 组成分别为 p:  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  13.6%,  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  16.4%, q:  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  3.8%,  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  24.8%，与文献值<sup>[2]</sup>甚为相符。

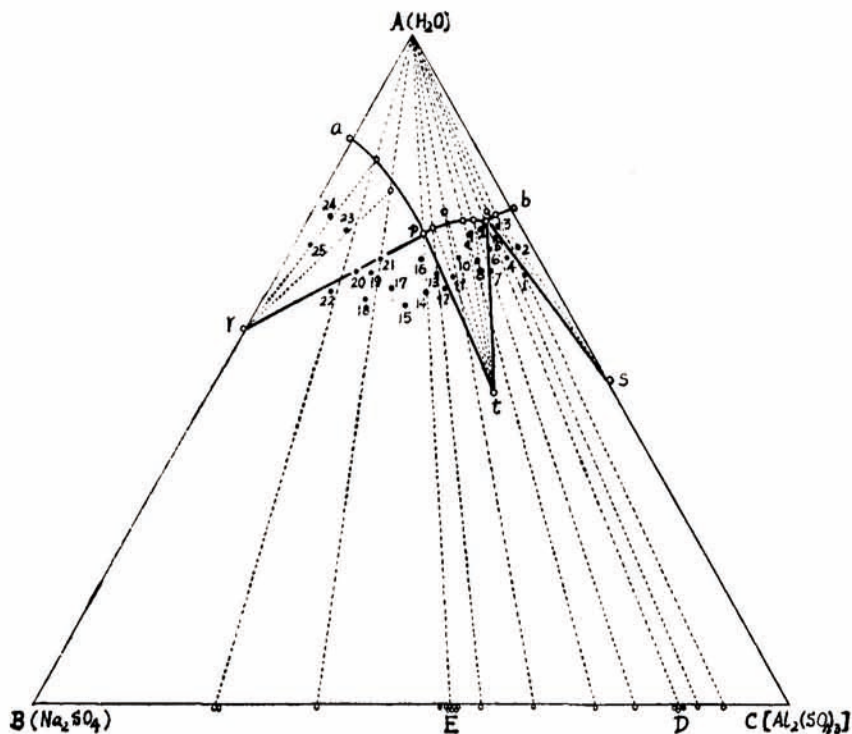


图1  $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-Al}_2(\text{SO}_4)_3\text{-H}_2\text{O}$  体系  $20^\circ\text{C}$  恒温相图

Fig. 1 Isothermal phase diagram ( $20^\circ\text{C}$ ) of  $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-Al}_2(\text{SO}_4)_3\text{-H}_2\text{O}$  system  
 a) solubility of  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (16.3%), b) solubility of  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  (26.7%), r)  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ , s)  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$   
 t)  $\text{NaAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ , p, q) co-saturated points

## 参 考 文 献

- [1] 毛希安, 招禄基, 徐广智, 唐有祺, 物理化学学报, 3(2), 213(1987)
- [2] Дружинин, И.Г., Горбунов, В.Д., Изв. Акад. Наук Кирг. ССР, Сер. Естеств. Техн. 4(9), 111 (1962)
- [3] 《无机化学》编写组, “无机化学(下)”, pp.221~222, 人民教育出版社, 北京, 1978.
- [4] 武汉大学等五校编, “分析化学”, pp.247~248, 人民教育出版社, 北京, 1978.
- [5] 毛希安、沈联芳、高 源、倪嘉缙, 化学学报, 43 (6), 566, (1985)
- [6] 北京师范大学化学系无机化学教研室编, “简明化学手册”, p.180, 北京出版社, 北京, 1983.
- [7] M. X. 卡拉别捷扬茨, 余国琮, 陈洪访译, “化学热力学(下)”, pp.92~96, 高教出版社, 北京, 1957.

## APPLICATION OF NMR TO PHASE DIAGRAM STUDY

### ---ISOTHERMAL PHASE DIAGRAM OF $\text{Na}_2\text{SO}_4$ -

### $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ - $\text{H}_2\text{O}$ SYSTEM BY $^{23}\text{Na}$ , $^{27}\text{Al}$ NMR

### QUANTITATIVE METHOD

Mao Xian, Xu Guangzhi

(*Institute of Chemistry, Academia Sinica, Beijing*)

Tang Youqi

(*Chemistry Department of Peking University*)

Qiu Jianqin Yuan Hanzhen

(*Wuhan Institute of Physics, Academia Sinica*)

### ABSTRACT

In the present paper,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ - $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ - $\text{H}_2\text{O}$  system has been studied by  $^{23}\text{Na}$  and  $^{27}\text{Al}$  NMR quantitative method. It has been shown that the existence of double salt can be easily identified by this method.