

Me-NaHCO₃-NH₃-H₂O 体系和 Me-NaOH-NaHCO₃-H₂O 体系的热力学分析

周小兵 代建清* 陈 辉 蔡进红

(昆明理工大学材料与冶金工程学院, 昆明 650093)

摘要: 通过对 Me(Fe²⁺, Ni²⁺, Cu²⁺, Zn²⁺)-NaHCO₃-NH₃-H₂O 体系以及 Me-NaOH-NaHCO₃-H₂O 体系的热力学分析, 得到各金属离子总浓度 c_{Me} 与 pH 值的关系, 确定了 2 种体系的完全共沉淀区域。热力学分析结果表明: 在 Me-NaHCO₃-NH₃-H₂O 体系中, Ni²⁺, Cu²⁺, Zn²⁺ 这 3 种离子和氨的配位能力很强。当总碳的浓度 $c_{\text{C}}=1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 且总氮的浓度 $c_{\text{N}}=0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 在 pH=7.5~11 范围内可实现完全共沉淀; 当 $c_{\text{N}}=0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 且 $c_{\text{C}}=3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 在 pH=70.5 时可实现完全沉淀, 但共沉淀范围较窄, 不利于铁氧体组成的精确控制。在 Me-NaOH-NaHCO₃-H₂O 体系中, 共沉淀区域由 c_{C} 决定, 当 $c_{\text{C}}=1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, pH=7.5~11 时可实现完全共沉淀。

关键词: 镍铜锌铁氧体; 化学共沉淀; 热力学分析

中图分类号: O614.81; O614.24+1; O614.121; TM277+1

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2009)04-0602-07

Thermodynamic Analysis on the Me-NaHCO₃-NH₃-H₂O and Me-NaOH-NaHCO₃-H₂O Systems

ZHOU Xiao-Bing DAI Jian-Qing* CHEN Hui CAI Jin-Hong

(Faculty of Materials and Metallurgical Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093)

Abstract: Through thermodynamic analysis for different Me²⁺ ions (Me refers to Fe, Ni, Cu, Zn) in NaHCO₃-NH₃-H₂O and NaOH-NaHCO₃-H₂O systems, the total Me²⁺ concentration c_{Me} as a function of pH was obtained, and hence the pH window of complete co-precipitation for several of Me²⁺ ions is determined. The results show that Ni²⁺, Cu²⁺ and Zn²⁺ ions are difficult to completely co-precipitate in the system containing NH₃ because of their strong complexing ability with NH₃. When the total carbon concentration c_{C} is 1 mol · L⁻¹ and the total nitrogen concentration c_{N} is smaller than 0.01 mol · L⁻¹, the four kinds of metal ions can be completely co-precipitated in the pH range from 7.5 to 11. Though they can also be co-precipitated entirely at pH of 6.5~7.5, while keeping c_{N} 0.05 mol · L⁻¹ and c_{C} greater than 3 mol · L⁻¹, the pH window of complete co-precipitation is so narrow that it is disadvantage for ensuring the desired composition. In the system of Me-NaHCO₃-NaOH-H₂O, the pH window of complete co-precipitation is determined by the total carbon concentration c_{C} . When c_{C} is 1 mol · L⁻¹, they can complete co-precipitate at the pH of 7.5~11.

Key words: nickel copper zinc ferrite; chemical co-precipitation; thermodynamic analysis

软磁铁氧体材料由于电阻率高、损耗小、介电性能和高频特性好等优点, 被广泛用于电子信息和军事领域^[1]。随着电子设备不断朝着小型化、薄型

化、高性能化方向发展, 高密度表面贴装技术愈来愈受到重视。作为无源电子元器件之一的片式电感器, 需求量和应用范围也日益增加。在叠层片式电

收稿日期: 2008-10-07。收修改稿日期: 2008-12-16。

云南省中青年学术技术带头人后备人才培养项目(No.2006PY01-09)资助。

*通讯联系人。E-mail: djq@tsinghua.org.cn; bingzhe0901@sina.com

第一作者: 周小兵, 男, 26 岁, 硕士研究生; 研究方向: 功能材料。

感器生产中,低温烧结铁氧体粉料的制备至为关键。它要求粉料烧结温度低于 900 ℃,且具有高电阻率、高品质因数、低温度系数以及对应力不敏感、有一定的机械强度等^[2,3]。因此,能够兼顾高性能和低温烧结的新型软磁铁氧体材料成为国际上铁氧体材料研究开发的一个新热点。

目前文献中报道的有关 NiCuZn 铁氧体粉体的制备方法很多,主要包括高能球磨合成法^[4]、自蔓延高温合成法^[5]、溶胶-凝胶法^[6,7]、化学共沉淀法^[8,9]、水热合成法^[10]、微波场下湿法合成等^[11]。其中化学共沉淀法因其工艺简单,产品纯度高,反应温度低,颗粒均匀,粒径小等优点得到格外重视,但是此法沉淀物通常为胶状物,水洗过滤较困难,沉淀过程中各成分可能发生偏析,特别是对于多组分体系铁氧体来说共沉淀更困难。而确保化学组分的准确性是提高铁氧体性能的前提,因此确定体系的共沉淀区域非常关键。目前国内外报道较多的是 MnZn 铁氧体粉体以及功能陶瓷材料制备的热力学分析^[12-15]。作者在文献^[16]中讨论了化学共沉淀法制备 NiCuZn 铁氧体前驱体的热力学分析,得到在 Me-NaOH-H₂O 体系中,当 pH=10~11 时,各金属离子可完全共沉淀;在 Me-NH₄HCO₃-NH₃-H₂O 体系中,Ni²⁺、Cu²⁺、Zn²⁺ 3 种离子和 NH₃ 的配位能力很强,当 $c_C=1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $c_N=1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时不能实现完全共沉淀。

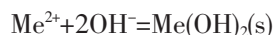
本文进一步讨论了 Me(Fe²⁺, Ni²⁺, Cu²⁺, Zn²⁺)-NaHCO₃-NH₃-H₂O 体系中 c_C 、 c_N 对各金属离子总浓度的影响,论述了 Me-NaOH-NaHCO₃-H₂O 体系的热力学计算原理、过程,并对结果进行了比较讨论。确定了化学共沉淀法制备 NiCuZn 铁氧体前驱体粉体的共沉淀区域,对用化学共沉淀法制备 NiCuZn 铁氧体前驱体粉体具有指导意义。

1 热力学计算

1.1 热力学计算原理

采用并加化学共沉淀法制备 NiCuZn 铁氧体前驱体,以分析纯 FeSO₄·7H₂O、NiSO₄·7H₂O、CuSO₄·

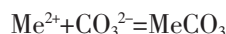
5H₂O、ZnSO₄·7H₂O 为原料,按分子式 Ni_{0.25}Cu_{0.25}Zn_{0.5}Fe₂O₄ 配成 0.25 mol·L⁻¹ 的金属盐溶液,若以 NaHCO₃ 和 NH₃·H₂O 作沉淀剂,可看作 Me-NaHCO₃-NH₃-H₂O 体系;若以 NaOH 和 NaHCO₃ 为沉淀剂,则可归为 Me-NaOH-NaHCO₃-H₂O 体系。在体系中存在多种离子,而且由于 CO₃²⁻、OH⁻、以及配位剂 NH₃ 的存在,使得体系中的沉淀和配位反应比较复杂。对于 Me²⁺生成氢氧化物的沉淀反应为^[17]:



$$K_{\text{sp}} = c_{\text{Me}^{2+}} c_{\text{OH}^-}^2$$

$$c_{\text{Me}^{2+}} = K_{\text{sp}} / c_{\text{OH}^-}^2 = K_{\text{sp}} / (K_w^2 10^{2\text{pH}})$$

生成碳酸盐的沉淀反应为:



$$K_{\text{sp}} = c_{\text{Me}^{2+}} c_{\text{CO}_3^{2-}}$$

$$c_{\text{Me}^{2+}} = K_{\text{sp}} / c_{\text{CO}_3^{2-}}$$

$$c_C = c_{\text{CO}_3^{2-}} + c_{\text{H}_2\text{CO}_3} + c_{\text{HCO}_3^-} = c_{\text{CO}_3^{2-}} [1 + 10^{10.25-\text{pH}} + 10^{16.65-2\text{pH}}]$$

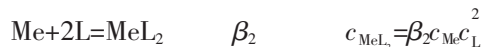
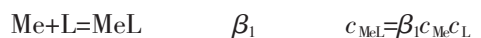
$$c_{\text{CO}_3^{2-}} = c_C / [1 + 10^{10.25-\text{pH}} + 10^{16.65-2\text{pH}}]$$

$$c_{\text{Me}^{2+}} = K_{\text{sp}} [1 + 10^{10.25-\text{pH}} + 10^{16.65-2\text{pH}}] c_C^{-1}$$

其中: c_C 表示溶液中总的碳浓度; K_{sp} 为难溶物的溶度积常数; K_w 为水的离子积常数。在溶液中:

$$c_{\text{Me}^{2+}} = \min\{K_{\text{sp}} / c_{\text{CO}_3^{2-}}, K_{\text{sp}} / (K_w^2 10^{2\text{pH}})\}$$

由于配位剂的存在,会对沉淀反应的平衡产生影响,对于金属离子的配位反应有如下的平衡:



.....



由物料质量守恒,各金属离子的总浓度为:

$$c_{\text{Me}} = c_{\text{Me}^{2+}} + c_{\text{MeL}} + \cdots + c_{\text{MeL}_n} = c_{\text{Me}^{2+}} \left\{ 1 + \sum_{i=1}^n \beta_i c_{\text{L}}^i \right\}$$

其中:Me 为金属元素; n 为配位数; $\beta_1, \beta_2, \cdots, \beta_n$ 为反应平衡常数。两种体系中可能存在的化学反应及平衡常数^[18]如表 1 所示。

表1 Me-NaHCO₃-NH₃-H₂O 和 Me-NaOH-NaHCO₃-H₂O 体系中可能的平衡方程及平衡常数
Table 1 Equilibrium equations and equilibrium constants in the Me-NaHCO₃-NH₃-H₂O and the Me-NaOH-NaHCO₃-H₂O systems (25 ℃)

No.	Equilibrium equations	lgK	No.	Equilibrium equations	lgK
1	H ₂ O ⇌ H ⁺ + OH ⁻	-14.00	4	Ni(OH) ₂ (s) ⇌ Ni ²⁺ + 2OH ⁻	-14.70
2	Fe(OH) ₂ (s) ⇌ Fe ²⁺ + 2OH ⁻	-15.10	5	NiCO ₃ (s) ⇌ Ni ²⁺ + CO ₃ ²⁻	-8.18
3	FeCO ₃ (s) ⇌ Fe ²⁺ + CO ₃ ²⁻	-10.50	6	Cu(OH) ₂ (s) ⇌ Cu ²⁺ + 2OH ⁻	-19.66

续表 1

7	$\text{CuCO}_3(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$	-9.86	26	$\text{Cu}^{2+} + 2\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{OH})_2$	13.68
8	$\text{Zn}(\text{OH})_2(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+} + 2\text{OH}^-$	-16.92	27	$\text{Cu}^{2+} + 3\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{OH})_3^-$	17.00
9	$\text{ZnCO}_3(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$	-10.84	28	$\text{Cu}^{2+} + 4\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{OH})_4^{2-}$	18.50
10	$\text{Fe}^{2+} + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{OH})^+$	5.56	29	$\text{Cu}^{2+} + \text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{NH}_3)^{2+}$	4.31
11	$\text{Fe}^{2+} + 2\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{OH})_2$	9.77	30	$\text{Cu}^{2+} + 2\text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{Ni}(\text{NH}_3)_2^{2+}$	7.98
12	$\text{Fe}^{2+} + 3\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{OH})_3^-$	9.67	31	$\text{Cu}^{2+} + 3\text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{Ni}(\text{NH}_3)_3^{2+}$	11.02
13	$\text{Fe}^{2+} + 4\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{OH})_3^-$	8.58	32	$\text{Cu}^{2+} + 4\text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{Ni}(\text{NH}_3)_4^{2+}$	13.32
14	$\text{Fe}^{2+} + \text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{NH}_3)^{2+}$	1.40	33	$\text{Cu}^{2+} + 5\text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{Ni}(\text{NH}_3)_5^{2+}$	12.86
15	$\text{Fe}^{2+} + 2\text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{NH}_3)_2^{2+}$	2.20	34	$\text{Zu}^{2+} + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Zu}(\text{OH})^+$	4.40
16	$\text{Ni}^{2+} + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Ni}(\text{OH})^+$	4.97	35	$\text{Zu}^{2+} + 2\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Zu}(\text{OH})_2$	11.30
17	$\text{Ni}^{2+} + 2\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Ni}(\text{OH})_2$	8.55	36	$\text{Zu}^{2+} + 3\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Zu}(\text{OH})_3^-$	14.14
18	$\text{Ni}^{2+} + 3\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Ni}(\text{OH})_3^-$	11.33	37	$\text{Zu}^{2+} + 4\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Zu}(\text{OH})_4^{2-}$	17.60
19	$\text{Ni}^{2+} + \text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{Ni}(\text{NH}_3)^{2+}$	2.80	38	$\text{Zu}^{2+} + \text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{Zu}(\text{NH}_3)^{2+}$	2.37
20	$\text{Ni}^{2+} + 2\text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{Ni}(\text{NH}_3)_2^{2+}$	5.04	39	$\text{Zu}^{2+} + 2\text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{Zu}(\text{NH}_3)_2^{2+}$	4.81
21	$\text{Ni}^{2+} + 3\text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{Ni}(\text{NH}_3)_3^{2+}$	6.77	40	$\text{Zu}^{2+} + 3\text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{Zu}(\text{NH}_3)_3^{2+}$	7.31
22	$\text{Ni}^{2+} + 4\text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{Ni}(\text{NH}_3)_4^{2+}$	7.96	41	$\text{Zu}^{2+} + 4\text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{Zu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$	9.46
23	$\text{Ni}^{2+} + 5\text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{Ni}(\text{NH}_3)_5^{2+}$	8.71	42	$\text{HCO}_3^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-}$	-10.25
24	$\text{Ni}^{2+} + 6\text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{2+}$	8.74	43	$\text{H}_2\text{CO}_3 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HCO}_3^-$	-6.38
25	$\text{Cu}^{2+} + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{OH})^+$	7.00	44	$\text{NH}_3 + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{NH}_4^+$	9.27

1.2 计算过程

1.2.1 Me-NaHCO₃-NH₃-H₂O 体系

在 Me-NaHCO₃-NH₃-H₂O 体系中,因与金属离子配合的 $c_{\text{NH}_3} \ll c_{\text{N}}$,在 c_{N} 计算中可以忽略不计。根据化学反应平衡及质量守恒原理可得以下方程:

$$\begin{aligned}
 c_{\text{N}} &= c_{\text{NH}_3} + c_{\text{NH}_4^+} = c_{\text{NH}_3} (1 + 10^{9.27-\text{pH}}) = c_{\text{NH}_3} f_{\text{N}} \\
 c_{\text{C}} &= c_{\text{CO}_3^{2-}} + c_{\text{H}_2\text{CO}_3} + c_{\text{HCO}_3^-} \\
 &= c_{\text{CO}_3^{2-}} (1 + 10^{10.25-\text{pH}} + 10^{16.65-2\text{pH}}) = c_{\text{CO}_3^{2-}} f_{\text{C}} \\
 c_{\text{Fe}} &= c_{\text{Fe}^{2+}} + c_{\text{Fe}(\text{OH})^+} + c_{\text{Fe}(\text{OH})_2} + c_{\text{Fe}(\text{OH})_3^-} + c_{\text{Fe}(\text{OH})_4^{2-}} + \\
 &\quad c_{\text{Fe}(\text{NH}_3)^{2+}} + c_{\text{Fe}(\text{NH}_3)_2^{2+}} \\
 &= c_{\text{Fe}^{2+}} (1 + 10^{\text{pH}-8.44} + 10^{2\text{pH}-18.23} + 10^{3\text{pH}-32.33} + \\
 &\quad 10^{4\text{pH}-47.42} + c_{\text{NH}_3} 10^{1.4} + c_{\text{NH}_3} 10^{2.2}) \\
 c_{\text{Ni}} &= c_{\text{Ni}^{2+}} + c_{\text{Ni}(\text{OH})^+} + c_{\text{Ni}(\text{OH})_2} + c_{\text{Ni}(\text{OH})_3^-} + c_{\text{Ni}(\text{NH}_3)^{2+}} + c_{\text{Ni}(\text{NH}_3)_2^{2+}} + \\
 &\quad c_{\text{Ni}(\text{NH}_3)_3^{2+}} + c_{\text{Ni}(\text{NH}_3)_4^{2+}} + c_{\text{Ni}(\text{NH}_3)_5^{2+}} + c_{\text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{2+}} \\
 &= c_{\text{Ni}^{2+}} (1 + 10^{\text{pH}-9.03} + 10^{2\text{pH}-19.45} + 10^{3\text{pH}-30.67} + \\
 &\quad c_{\text{NH}_3} 10^{2.8} + c_{\text{NH}_3} 10^{5.042} + c_{\text{NH}_3} 10^{6.77} + c_{\text{NH}_3} 10^{7.96} + \\
 &\quad c_{\text{NH}_3} 10^{8.71} + c_{\text{NH}_3} 10^{8.74}) \\
 c_{\text{Cu}} &= c_{\text{Cu}^{2+}} + c_{\text{Cu}(\text{OH})^+} + c_{\text{Cu}(\text{OH})_2} + c_{\text{Cu}(\text{OH})_3^-} + c_{\text{Cu}(\text{OH})_4^{2-}} + c_{\text{Cu}(\text{NH}_3)^{2+}} + \\
 &\quad c_{\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^{2+}} + c_{\text{Cu}(\text{NH}_3)_3^{2+}} + c_{\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}} + c_{\text{Cu}(\text{NH}_3)_5^{2+}} \\
 &= c_{\text{Cu}^{2+}} (1 + 10^{\text{pH}-7.00} + 10^{2\text{pH}-14.32} + 10^{3\text{pH}-25.00} +
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 &10^{4\text{pH}-37.50} + c_{\text{NH}_3} 10^{4.31} + c_{\text{NH}_3}^2 10^{7.98} + c_{\text{NH}_3}^3 10^{11.02} + \\
 &c_{\text{NH}_3}^4 10^{13.32} + c_{\text{NH}_3}^5 10^{12.86}) \\
 c_{\text{Zn}} &= c_{\text{Zn}^{2+}} + c_{\text{Zn}(\text{OH})^+} + c_{\text{Zn}(\text{OH})_2} + c_{\text{Zn}(\text{OH})_3^-} + c_{\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}} + c_{\text{Zn}(\text{NH}_3)^{2+}} + \\
 &\quad c_{\text{Zn}(\text{NH}_3)_2^{2+}} + c_{\text{Zn}(\text{NH}_3)_3^{2+}} + c_{\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}} \\
 &= c_{\text{Zn}^{2+}} (1 + 10^{\text{pH}-9.6} + 10^{2\text{pH}-16.7} + 10^{3\text{pH}-27.86} + \\
 &\quad 10^{4\text{pH}-38.40} + c_{\text{NH}_3} 10^{2.37} + c_{\text{NH}_3}^2 10^{4.81} + c_{\text{NH}_3}^3 10^{7.31} + \\
 &\quad c_{\text{NH}_3}^4 10^{9.46})
 \end{aligned}$$

其中: c_{N} 、 c_{C} 分别表示氮和碳的总浓度;

$$\begin{aligned}
 f_{\text{N}} &= 1 + 10^{9.27-\text{pH}} \\
 f_{\text{C}} &= 1 + 10^{10.25-\text{pH}} + 10^{16.63-2\text{pH}} \\
 c_{\text{Fe}^{2+}} &= \min\{10^{12.9-2\text{pH}}, 10^{-10.5} c_{\text{CO}_3^{2-}}^{-1}\} \\
 c_{\text{Ni}^{2+}} &= \min\{10^{13.3-2\text{pH}}, 10^{-8.18} c_{\text{CO}_3^{2-}}^{-1}\} \\
 c_{\text{Cu}^{2+}} &= \min\{10^{8.34-2\text{pH}}, 10^{-9.86} c_{\text{CO}_3^{2-}}^{-1}\} \\
 c_{\text{Zn}^{2+}} &= \min\{10^{11.08-2\text{pH}}, 10^{-10.84} c_{\text{CO}_3^{2-}}^{-1}\}
 \end{aligned}$$

根据以上方程在 $c_{\text{C}}=1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $c_{\text{N}}=0.01, 0.05, 0.1, 0.5, 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的条件下,用 Origin 软件计算出不同 pH 值下溶液中各金属离子的总浓度,可得各金属离子的总浓度在 $c_{\text{C}}=1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,随 c_{N} 的变化情况。然后确定 $c_{\text{N}}=0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,在 $c_{\text{C}}=0.1, 0.5, 1, 3, 5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时计算出各金属离子总浓度与 pH 值的关

系,并可得到在 $c_N=0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 不变时,各金属离子总浓度与 c_C 的变化趋势。

1.2.2 Me-NaOH-NaHCO₃-H₂O 体系

在 Me-NaOH-NaHCO₃-H₂O 体系中,根据化学平衡以及质量守恒原理可得以下关系式:

$$\begin{aligned} c_C &= c_{\text{CO}_3^{2-}} + c_{\text{H}_2\text{CO}_3} + c_{\text{HCO}_3^-} \\ &= c_{\text{CO}_3^{2-}} (1 + 10^{10.25-\text{pH}} + 10^{16.65-2\text{pH}}) = c_{\text{CO}_3^{2-}} f_C \\ c_{\text{Fe}} &= c_{\text{Fe}^{2+}} + c_{\text{Fe(OH)}^+} + c_{\text{Fe(OH)}_2} + c_{\text{Fe(OH)}_3^-} \\ &= c_{\text{Fe}^{2+}} (1 + 10^{\text{pH}-8.44} + 10^{2\text{pH}-18.23} + 10^{3\text{pH}-32.33} + \\ &\quad 10^{4\text{pH}-47.42}) \\ c_{\text{Ni}} &= c_{\text{Ni}^{2+}} + c_{\text{Ni(OH)}^+} + c_{\text{Ni(OH)}_2} + c_{\text{Ni(OH)}_3^-} \\ &= c_{\text{Ni}^{2+}} (1 + 10^{\text{pH}-9.03} + 10^{2\text{pH}-19.45} + 10^{3\text{pH}-30.67}) \\ c_{\text{Cu}} &= c_{\text{Cu}^{2+}} + c_{\text{Cu(OH)}^+} + c_{\text{Cu(OH)}_2} + c_{\text{Cu(OH)}_3^-} + c_{\text{Cu(OH)}_4^{2-}} \\ &= c_{\text{Cu}^{2+}} (1 + 10^{\text{pH}-7.00} + 10^{2\text{pH}-14.32} + 10^{3\text{pH}-25.00} + \\ &\quad 10^{4\text{pH}-37.50}) \\ c_{\text{Zn}} &= c_{\text{Zn}^{2+}} + c_{\text{Zn(OH)}^+} + c_{\text{Zn(OH)}_2} + c_{\text{Zn(OH)}_3^-} + c_{\text{Zn(OH)}_4^{2-}} \\ &= c_{\text{Zn}^{2+}} (1 + 10^{\text{pH}-9.6} + 10^{2\text{pH}-16.7} + 10^{3\text{pH}-27.86} + \\ &\quad 10^{4\text{pH}-38.40}) \end{aligned}$$

同理,根据以上方程,用 Origin 软件分别计算,在 $c_C=0.01, 0.1, 0.5, 1, 3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时各金属离子总浓度与 pH 值的关系,可得到各金属离子总浓度与 c_C 的变化关系。

2 结果与讨论

2.1 Me-NaHCO₃-NH₃-H₂O 体系

2.1.1 c_N 对各金属离子总浓度的影响

根据 1.2.1 计算结果作 $\lg c_{\text{Me}}-\text{pH}$ 关系曲线,如图 1 所示。

由图 1(a)可知, c_{Fe} 受 c_N 的影响不大。随 pH 值增大,呈现先减小后增大的趋势。pH<5.5 时,由于 pH 值较低,溶液中 Fe 主要以 Fe^{2+} 形式存在。随着 pH 值增大,OH⁻ 浓度增加,逐步有 Fe(OH)_2 沉淀析出,溶液中 c_{Fe} 降低,达到完全沉淀。当 pH>12 时,溶液中 NH_3 的浓度增加,由于 Fe^{2+} 与 NH_3 形成铁氨配离子的总浓度相应增加,导致溶液中 c_{Fe} 随 pH 值升高而增加,但是溶液中 Fe^{2+} 的总浓度还是很小, $c_{\text{Fe}} < 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。 c_{Fe} 只是在 $7 < \text{pH} < 11$ 间,随 c_N 的增大而增大,但是 c_{Fe} 仍然小于 $10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。因此, Fe^{2+} 与 NH_3 的配位能力不强, Fe^{2+} 主要以氢氧化亚铁沉淀和碳

酸亚铁沉淀形式存在。

图 1(b)是 c_{Ni} 随 c_N 的变化曲线。随着 pH 值增大, c_{Ni} 先减小后增大再减小。当 pH<7 时,由于 pH 值较低,溶液中 OH⁻ 和 NH_3 的浓度均较低,溶液中 Ni 主要以 Ni^{2+} 形式存在,随着 pH 值升高,溶液中 $c_{\text{CO}_3^{2-}}$ 亦随之增大,逐步有 NiCO_3 沉淀生成,溶液中 Ni^{2+} 浓度相应减少。当 $7 < \text{pH} < 10$ 时,虽然 OH⁻ 浓度增加, Ni^{2+} 浓度减少,但是溶液中 NH_3 的浓度增加更快,而 Ni^{2+} 与 NH_3 极易形成镍氨配离子,导致溶液中 Ni^{2+} 的总浓度随 pH 值升高而增加。当 $10 < \text{pH} < 13$ 时,溶液中 $c_{\text{CO}_3^{2-}}$ 随 pH 值升高而增大,溶液中大量产

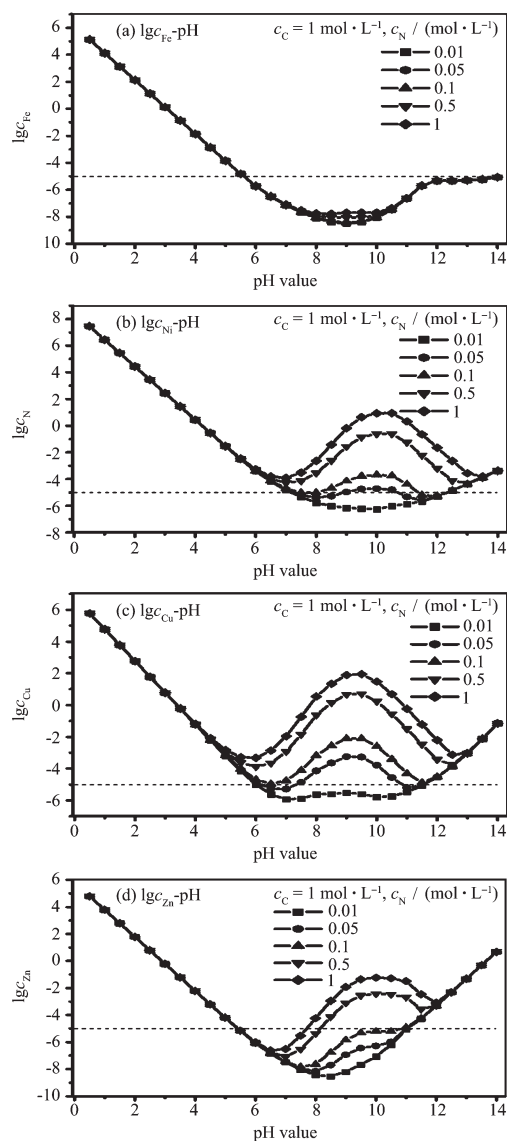


图 1 c_N 对金属离子总浓度的影响

Fig.1 Relation curves between total concentrations of metal ions and pH at different total nitrogen concentration

生 NiCO_3 沉淀, Ni^{2+} 的总浓度随 pH 值升高而降低。当 $\text{pH} > 13$ 时, 溶液中 Ni^{2+} 主要以羟基配离子形式存在, 随 pH 值升高 Ni^{2+} 的总浓度增大。在 $\text{pH} = 10 \pm 2$ 时, c_{Ni} 受溶液中 c_{N} 变化的影响较大。在这区间内, 当 $c_{\text{N}} > 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, $c_{\text{Ni}} > 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 沉淀不完全。这是由于 c_{N} 增大, 溶液中 Ni^{2+} 主要以镍铵配离子形式存在, 导致其溶解度增大。

图 1(c)、(d) 分别是 c_{Cu} 、 c_{Zn} 随 c_{N} 的变化曲线, 变化趋势与 c_{Ni} 相同, 机理也相同, 只是达到完全共沉淀时的 pH 值不同。对于 Cu^{2+} , 在 $\text{pH} = 9 \pm 2$ 时, c_{Cu} 受溶液中 c_{N} 变化的影响较大。在这区间内, 当 $c_{\text{N}} > 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, $c_{\text{Cu}} > 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 沉淀不完全。当 $c_{\text{N}} < 0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{pH} = 6 \sim 7.5$ 时, Cu^{2+} 可实现完全沉淀。 Zn^{2+} 相对于 Ni^{2+} 和 Cu^{2+} , 其受 c_{N} 的影响稍小, 溶解度较小。当 $c_{\text{C}} = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{pH} = 5.5 \sim 7.5$ 时, c_{N} 从 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 增至 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, Zn^{2+} 都可完全沉淀。

综上所述, 在 $\text{Me-NaHCO}_3\text{-NH}_3\text{-H}_2\text{O}$ 体系中, Ni^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 这 3 种离子和 NH_3 的配位能力很强。当 $c_{\text{C}} = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, $c_{\text{N}} < 0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 体系中各金属离子才能实现完全共沉淀。共沉淀区域为 $\text{pH} = 7.5 \sim 11$, 如图 2 所示。

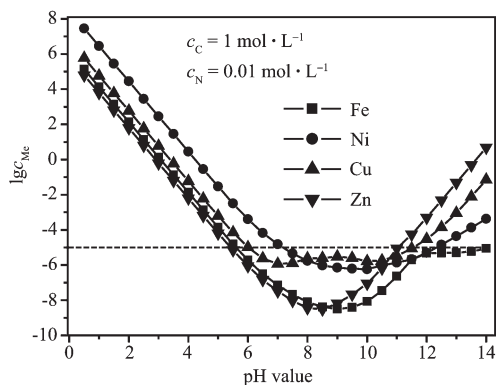


图 2 各金属离子浓度与 pH 值的关系

Fig.2 Relation curves between total concentrations of metal ions and pH

2.1.2 c_{C} 对各金属离子溶解度的影响

根据 2.1.1 所得结论, 确定 $c_{\text{N}} = 0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 分别计算在 c_{C} 为 0.1 、 0.5 、 1 、 3 、 $5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 各金属离子总浓度与 pH 值的关系, 作 $\lg c_{\text{Me}}\text{-pH}$ 图, 如图 3 所示。

图 3a 是 $\lg c_{\text{Fe}}$ 在 $c_{\text{N}} = 0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时随 c_{C} 变化的曲线图。对于相同的 pH 值, c_{Fe} 随 c_{C} 的增大而减小。当 $\text{pH} > 7$ (这个数值随 c_{C} 的增大而减小) 时, $c_{\text{Fe}} < 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 虽然在 pH 值较大时 Fe^{2+} 的溶解度有所上升, 但是仍然小于 $10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 可以认为沉淀完全。

c_{C} 的变化对 c_{Fe} 的影响不大。

图 3b 是 c_{Ni} 随 c_{C} 变化的关系图, 其变化趋势与图 1b 相同。随 c_{C} 的增大, c_{Ni} 在相同的 pH 值下减少了。 c_{C} 的变化只是改变了溶液中碳酸盐沉淀的量, 而不影响曲线的总体趋势。铜和锌的变化与镍相同, 机理也相同, 如图 3c、3d 所示。

由图 3a~d 可知, 当 $c_{\text{N}} = 0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 通过改变 c_{C} 可实现各金属离子完全共沉淀。当 $c_{\text{C}} = 3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 共沉淀区域为 $\text{pH} = 6.5 \sim 7.5$, 如图 4 所示。但是条件较苛刻, 共沉淀区域范围较窄, 不利于铁氧体组成的精确控制。

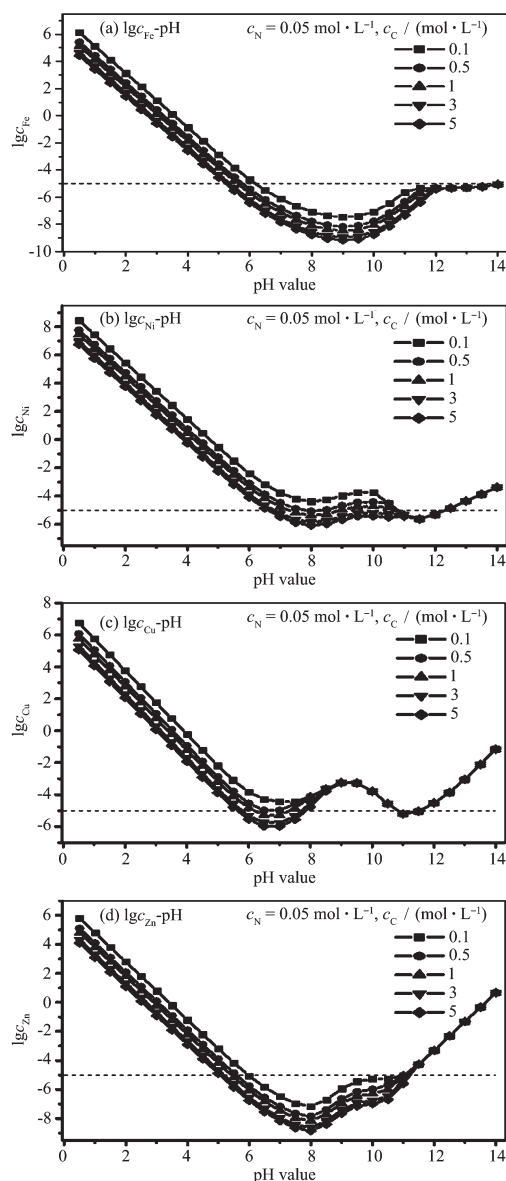


图 3 c_{C} 对 c_{Me} 的影响

Fig.3 Relation curves between total concentrations of metal ions and pH at different total carbon concentration

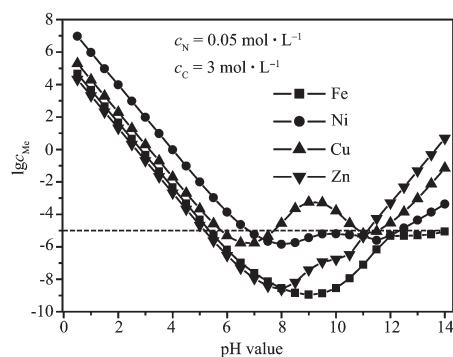
图4 c_{Me} 与 pH 的关系

Fig.4 Relationships between total concentrations of metal ions and pH

2.2 Me-NaOH-NaHCO₃-H₂O 体系

在 Me-NaOH-NaHCO₃-H₂O 体系中, 由 1.2.2 计

算结果, 确定各金属离子总浓度与 c_C 的变化关系, 作 $\lg c_{Me}$ -pH 关系曲线, 如图 5 所示。

Me-NaOH-NaHCO₃-H₂O 体系中, 各金属离子浓度的变化趋势相对简单, 当 c_C 不变时, 各金属离子总浓度随 pH 值变化趋势与文献^[6]中 Me-NaOH-H₂O 体系相同, 先是随 pH 值增大而减小, 当 pH 值增大到一定程度时, 各金属离子浓度又增大。对于同一种金属离子在 pH 值相同时, c_C 越大, 溶液中金属离子浓度越小。体系中 4 种离子的变化趋势相同, 只是完全沉淀时对应的 pH 值和 c_C 值不同。综合各金属离子浓度随 pH 值以及 c_C 的变化关系, 确定 $c_C=1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 各金属离子总浓度随 pH 值的变化关系, 如图 6 所示, 得到完全共沉淀区域为 pH=7.5~11。

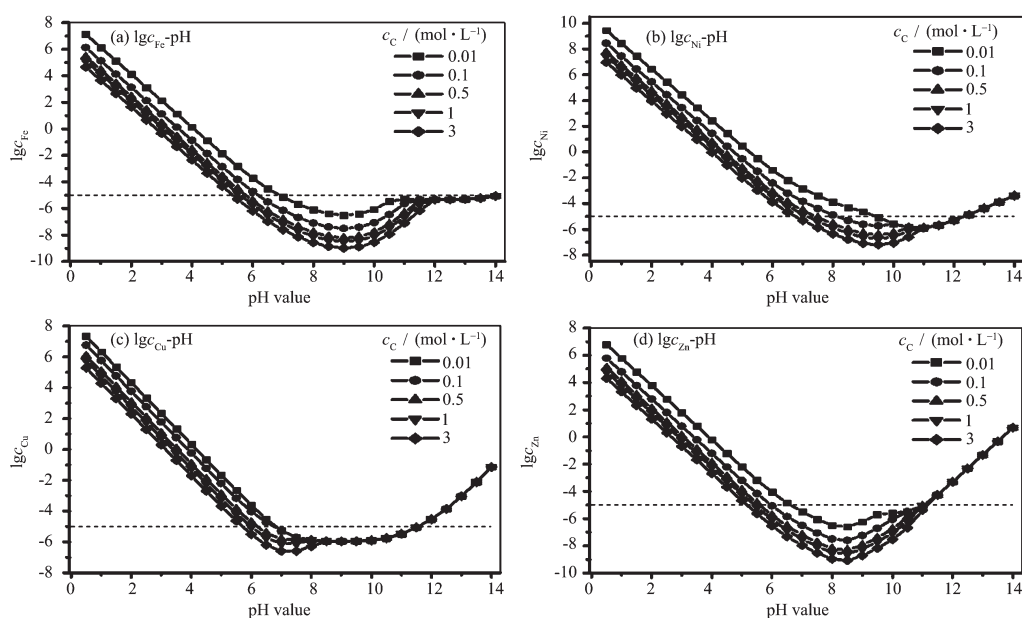
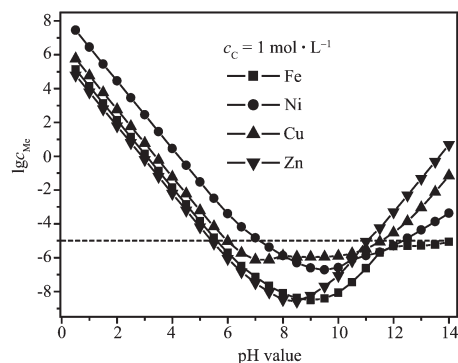
图5 c_C 对各金属离子总浓度的影响

Fig.5 Relation curves between total concentrations of metal ions and pH at different total carbon concentration

图6 $c_C=1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时 c_{Me} 与 pH 关系图Fig.6 Relationships between total concentrations of metal ions and pH at $c_C=1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ in the Me-NaOH-NaHCO₃-H₂O system

3 结 论

(1) Fe^{2+} 在 Me-NaHCO₃-NH₃-H₂O 体系中较稳定, 受 c_N 、 c_C 的影响不大, 在 pH>7 时都能实现完全沉淀; Ni^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 3 种离子的溶解度受影响较明显, 其中 Cu^{2+} 最为显著。因此, 在 Me-NaHCO₃-NH₃-H₂O 体系中, 共沉淀区域由 Ni^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 3 种离子决定, 其中又以 Cu^{2+} 的完全沉淀至为关键。

(2) 在 Me-NaHCO₃-NH₃-H₂O 体系中, 当 $c_C=1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 且 $c_N=0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 在 pH=7.5~11 时可实现完全共沉淀; 当 $c_N=0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 且 $c_C>3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 在 pH=7.0~10.5 时可实现完全共沉淀, 但共沉淀范围较窄, 不利于铁氧体组分的精确控制, 因此在 Me-

NaHCO₃-NH₃·H₂O 体系中,选择 $c_C=1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $c_N=0.01\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 较合适。

(3) 在 Me-NaOH-NaHCO₃-H₂O 体系中,各金属离子浓度随 pH 值的变化趋势与 Me-NaOH-H₂O 体系相同,共沉淀区域由 c_C 决定。当 $c_C=1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, pH=7.5~11 时可实现完全共沉淀。

参考文献:

- [1] Kodama R H. *J. Magn. Magn. Mater.*, **1999**,**200**:359~372
- [2] HE Xin-Hua(何新华), XIONG Mao-Ren(熊茂仁), LING Zhi-Yuan(凌志远), et al. *J. Inorg. Mater. (Wuji Cailiao Xuebao)*, **1999**,**14**(1):71~77
- [3] WANG Mao(王 茂), ZHOU Ji(周 济), YUE Zhen-Xing(岳振星), et al. *Piezoelectr. Acoustoopt. (Yadian Yu Shengguang)*, **2003**,**25**(6):505~507
- [4] Liu Y S, Zhang J C, Yu L M, et al. *J. Magn. Magn. Mater.*, **2005**,**285**:138~144
- [5] Choi Y, Shim H S, Lee J S. *J. Alloys. Compd.*, **2001**,**326**(1~2):56~60
- [6] Yue Z X, Zhou J, Li L T, et al. *J. Magn. Magn. Mater.*, **2000**, **208**:55~60
- [7] Roy P K, Bera J. *J. mater. Process. Techno.*, **2008**,**197**:279~283
- [8] Hsu W C, Chen S C, Kuo P C, et al. *Mater. Sci. Eng.*, **2004**, **B111**:142~149
- [9] LIU Yin(刘 银), QIU Tai(丘 泰). *J. Inorg. Mater. (Wuji Cailiao Xuebao)*, **2007**,**22**(3):391~394
- [10] Upadhyay C D, Mishra D B, Verma H A, et al. *J. Magn. Magn. Mater.*, **2003**,**260**:188~194
- [11] Kim C K, Lee J H, Katoh S, et al. *Mater. Res. Bull.*, **2001**,**36**: 2241~2250
- [12] PENG Zhong-Dong(彭忠东), YANG Jian-Hong(杨建红), ZOU Zhong(邹 忠), et al. *J. Inorg. Mater. (Wuji Cailiao Xuebao)*, **1999**,**14**(5):733~738
- [13] SHEN Qing-Feng(沈庆峰), YANG Xian-Wan(杨显万). *Nonferr. Met. (Youse Jinshu)*, **2003**,**55**(4):65~67
- [14] SU Ji-Tao(苏继桃), SU Yu-Chang(苏玉长), LAI Zhi-Gang(赖智广), et al. *J. Chin. Ceram. Soc. (Guisuanyan Xuebao)*, **2006**,**34**(6):695~698
- [15] ZHANG Bao-Ping(张保平), TANG Mo-Tang(唐漠堂), YANG Sheng-Hai(杨声海). *Hydrometall. Chin. (Shifa Yeyin)*, **2003**, **22**(4):200~203
- [16] ZHOU Xiao-Bing(周小兵), DAI Jian-Qing(代建清), CAI Jin-Hong(蔡进红). *J. Chin. Ceram. Soc. (Guisuanyan Xuebao)*, **2009**,**37**(1):23~28
- [17] LI Zi-Qiang(李自强), HE Liang-Hui(何良惠). *Aqueous Solution Chemical Bitmap and Application*(水溶液化学位图及应用). Chengdu: Chengdu University of Science and Technology Publishing House, **1991**.75~81
- [18] YAO Yun-Bing(姚允斌), XIE Tao(解 涛), GAO Yin-Min(高英敏). *Manual of Physical Chemistry*(物理化学手册). Shanghai: Shanghai Science and Technology Publishing House, **1985**.777~782,812~818