

少溶剂固态化学反应制备铵光卤石

姜贺龙, 刘灿, 雷立旭*

东南大学化学化工学院, 南京 211189

摘要: 固态化学反应的热力学分析指出, 固态化学反应具有“一旦发生, 就必完全”的特征; 该特征不会因为少量溶剂的存在而消失。本文使用按 1:1 摩尔比混合的氯化铵和六水合氯化镁的固体进行反应, 只使用刚刚淹没固体的水来促进二者之间的反应, 结果发现, 在室温下 30 min 左右, 它们全部转化成了铵光卤石($\text{NH}_4\text{Cl}\cdot\text{MgCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 六水合氯化铵镁)。本实验有助于将少溶剂固态化学反应的概念引入学生的知识库, 并籍此推进化学过程的绿色化。它还可以使学生学到如何冻结化学反应, 使之适合于离位化学反应动力学研究的方法。

关键词: 氯化镁; 氯化铵; 六水合氯化铵镁; 固态化学反应; 绿色化学过程

中图分类号: G64; O6

Ammonium Carnallite Prepared from a Less-Solvent Solid State Reaction

Helong Jiang, Can Liu, Lixu Lei *

School of Chemistry and Chemical Engineering, Southeast University, Nanjing 211189, China.

Abstract: Thermodynamics tells that solid state reactions will not stop until they complete, and will not be affected even when a small amount of solvent is used. Here, we report that solid $\text{MgCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and solid NH_4Cl react to produce $\text{NH}_4\text{Cl}\cdot\text{MgCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ in half an hour at room temperature, with the help of a little water that just submerges the solids. This experiment will introduce the concept of less solvent solid state reactions and their applications in green chemical processes, and it can also make the student know how to freeze a reaction to fit to the *ex situ* kinetic studies.

Key Words: Magnesium chloride; Ammonium chloride; Ammonium magnesium chloride hexahydrate; Solid state reaction; Green chemical process

众所周知, 溶液化学为人类提供了大量的原材料, 涉及人类生活的方方面面。但是, 溶液化学也带来了两大弊病: (1) 溶剂的使用和处理; (2) 化学平衡几乎无处不在, 因此绝大多数化学过程的产率不能达到100%。这两个弊病都能导致环境污染风险, 也造成了生产成本的升高, 而且常有环境污染的事件发生。因此, 降低溶剂使用量, 提高反应产率的呼声很高。

固体内部作用力很强, 固体之间很难形成溶液, 因此固态化学反应不会像溶液化学反应一样存在显著的混合自由能。因此, 固态化学反应的推动力不会随着反应的进行而发生变化, 一旦开始就必完全。这一点已经在众多的无溶剂有机化学反应中得到证实^[1,2]。此外, 即使使用少量的溶剂, 只要能保证在化学反应过程中, 绝大多数时间均存在反应物和产物固体的饱和溶液, 而且在反应即将结束时逐渐移除溶剂, 则该化学反应仍然保持“一旦开始就必完全”的特征^[3]。也就是说, 无论无溶

剂或使用少量溶剂的固态化学反应都能导致100%的产率。

理论上,除了100%的产率,使用少量溶剂的固态化学反应还具有如下好处:(1)它使部分反应物进入了更容易流动的溶液,同时使整个反应混合物处于一种半流动的状态,使我们易于使用搅拌机械使反应物均匀混合,从而大大降低反应物的传质距离,增加了传质过程的速度,因此能大大地加速固态化学反应;(2)少量溶剂的使用也可以形成保护性环境,加强热传导,防止局部过热或过冷,使反应更平顺地进行^[1]。因此可以说,少量溶剂的使用在固态化学反应体系中引入了溶液反应的特点,同时还不影响固态化学反应的优势发挥,可谓一举两得。

为了说明少溶剂固态化学反应的特点,并使这种反应技术应用到工业过程中,我们开展了一系列的研究,已经完成的有铵光卤石^[4]和三碱基硫酸铅^[5]的合成。这两个反应都可以在室温下进行,在1 h内完成,非常适合于化学实验教学。本文报道铵光卤石的合成。

无水氯化镁是电解法生产金属镁的原料。糟糕地是,它不能直接通过六水氯化镁脱水得到。因为在高温下,该脱水过程中镁离子极易水解产生氧化镁。但是,含有氧化镁的无水氯化镁不能用于电解过程,因此,人们开发了两种工艺:(1)在HCl气氛下使水合氯化镁脱水。该方法因为存在HCl酸雾,对设备的腐蚀非常严重;(2)使用铵光卤石直接脱水。该过程在160 °C左右脱去大部分水,形成 $\text{NH}_4\text{Cl}\cdot\text{MgCl}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$,然后在更高的温度下,进一步脱去水和氯化铵,形成无水氯化镁^[6]。

在传统的溶液化学中,铵光卤石的合成需要把反应物溶于水中使之反应。然后又不得不通过蒸发浓缩结晶,结果耗时废能,产率也不高。例如,文献^[6]报道的方法中,氯化铵和氯化镁在水溶液中按摩尔比1:1混合反应,在温度80–85 °C下反应1 h,然后在6–8 °C结晶,产率在85%以上。即使我们不考虑反应时间,把反应液加热到80 °C以上,然后降低到8 °C以下,就需耗费大量的能源和时间,对降低生产成本极其不利。

我们的研究表明,按1:1摩尔比混合的氯化铵和氯化镁固体,在少溶剂反应条件下,常温0.5 h就足够了。因为使用的水很少,没有温度变化,因此产率接近100%。

1 实验内容

1.1 实验目的

- (1) 学习和理解无溶剂和少溶剂固态化学反应的热力学,以及其无平衡特征;
- (2) 掌握少溶剂固态化学反应技术及其在工业化学过程中的应用;
- (3) 掌握确定化学反应进行程度的方法;
- (4) 了解铵光卤石的少溶剂合成方法以及其与无溶剂或溶液反应的不同。

1.2 实验原理

1.2.1 少溶剂固态化学反应的热力学

对于等温等压下的化学反应 $0 = \sum \nu_i R_i$,其Gibbs函数 $\Delta_r G_m$ 为:

$$\Delta_r G_m = \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{p,T} = \sum \nu_i \mu_i^0 + RT \ln \prod a_i^{\nu_i} \quad (1)$$

式中, ξ 为反应进度; ν_i 为化学反应中反应物或产物 R_i 的计量系数,其对反应物取负值,对产物取正值; μ_i^0 为 R_i 的标准化学势; a_i 为处于溶液状态的 R_i 的活度。对于固态化学反应,其反应物和产物的始态和终态都是固体,通常不存在溶液,因此,固态化学反应的 $\Delta_r G_m$ 不随 ξ 的变化而变化。换言之,固态化学反应的推动力是恒定的,一直有:

$$\Delta_r G_m = \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{p,T} = \sum \nu_i \mu_i^0 \quad (2)$$

鉴于固态化学反应具有致命的传质困难,很多反应因此不能持续进行。我们曾经指出,只要存在合适的传质路径,比如说,反应温度达到Tammann温度以上,固体表面的扩散就足以支持反应进行^[1,7]。在另一方面,如果我们试验了一个固态化学反应,发现它能够进行,则说明反应物的传质途径存在。如果我们通过研磨等手段保证该传质途径,则反应一直进行下去,直到完全。这就是我们

所说的，固态化学反应“一旦开始，就必完全”的特点的理论依据。实验上，确实已经发现，固态化学反应的产率可以达到100%^[2]。

固态化学反应的这一特点与溶液化学完全不同。在溶液化学中，因为 a_i 随着 ξ 的变化而变化：反应开始时，产物的活度为零，之后逐渐增大；而反应物的初始活度最大，之后逐渐减小。因此，反应的混合自由能部分 $RT \ln \prod a_i^{\nu_i}$ 逐渐增加。当其值与反应的标准自由能变 $\sum \nu_i \mu_i^\circ$ 相等时， $\Delta_r G_m = 0$ ，反应失去了推动力，达到了平衡(图1中蓝色的S型曲线，平衡点在 $\Delta_r G_m = 0$ 处，即该曲线与图1中紫色虚线的交点处的 ξ 值)。因此，在溶液化学中，化学平衡是不可避免的(但当 $\Delta_r G_m^\circ$ 是绝对值很大的负值时，可以无限逼近完全)。

如果在固态化学反应体系中加入少量溶剂，当溶剂量只能使小部分的反应物或产物进入溶液，也就是在反应的绝大多数时间里，亦即 $0 < \xi < 1$ 的绝大多数取值时，反应物或产物的固体与其溶液成相平衡状态，也就是说，其化学势不会因为部分溶解而改变，一直等于固体的标准化学势 μ_i° 。在这种情况下，式(2)不变。因此，少溶剂反应能继承固态化学反应的无化学平衡特点。

必须指出，少溶剂反应开始时(或结束时)，产物(或反应物)的量极少，因此它们可能全部在溶液中。也就是说，在反应开始和结束的一段时间内其浓度是连续变化的。对于开始时，产物活度从零开始逐渐增多，会使 $\Delta_r G_m$ 从负无穷大迅速升高；对于反应即将结束时，反应物的活度逐渐降低至零，意味着 $\Delta_r G_m$ 迅速升高至正无穷大。因此，少溶剂反应的 $\Delta_r G_m$ 在开始和接近结束的少许时间里偏离了固态化学反应的一直不变的直线(图1绿色的与横坐标轴平行的直线)，呈前低后高、中间平直的曲线(图1红色S型曲线)^[1]。

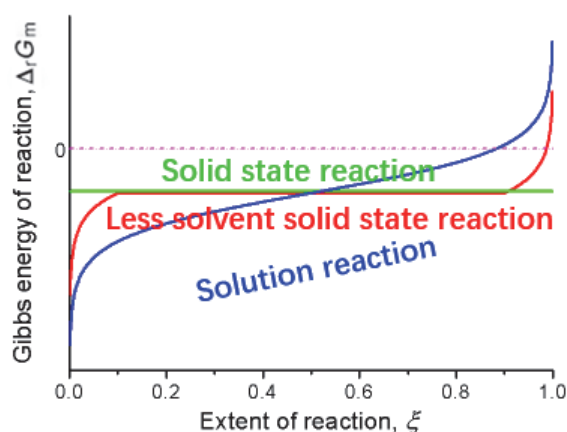


图1 溶液化学反应、无溶剂或少溶剂固态化学反应的Gibbs函数随反应进度的变化

电子版为彩图

对于少溶剂化学反应的这种变化，其反应开始时，不会产生任何不利影响，但结束时就有可能使反应停止在某平衡状态。这时，我们可以通过蒸发逐渐除去溶剂，使反应的 $\Delta_r G_m$ 沿着图1中中间水平直线的延长线进行，最后达到100%完成。因此，少量溶剂带来的热力学问题可以得到圆满解决。

少溶剂固态化学反应还具有从溶液化学继承的优势。除了帮助传质以外，还包括：(1) 更快的热传递。溶剂的挥发可以移走反应热，防止局部过热；溶剂的流动也可以帮助反应从外界获得热量，保持反应温度；(2) 保护性环境。溶剂的使用可以使有害的物质远离。例如可以通过加热蒸发溶剂使有害的潮气和氧气离开反应器；(3) 使物料的混合更容易。溶剂的存在使得反应物和产物的固体颗粒更容易滑动和滚动，也使密度相差很大的固体颗粒更容易混合均匀；(4) 比溶液中的化学反应更快，因为饱和溶液的浓度最大，而化学反应的速度与浓度通常是正相关的。所有这些，对化学反应控制都非常重要。

1.2.2 铵光卤石及其合成

铵光卤石可用于制备高品质的无水氯化镁，其合成反应式为：



该反应是一个化合反应。 NH_4Cl 晶体结构与 CsCl 相同，具有简单立方结构。 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的晶体中，存在 $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ 八面体， Cl^- 与其用静电力相连。 $\text{NH}_4\text{Cl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 中，仍存在 $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ 八面体，它与 NH_4^+ 、 Cl^- 以静电相互作用连接。可以说，反应(3)中，来自 NH_4Cl 的 NH_4^+ 、 Cl^- 插入 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的晶格中，是一个嵌入反应。它们的结构如图2所示。

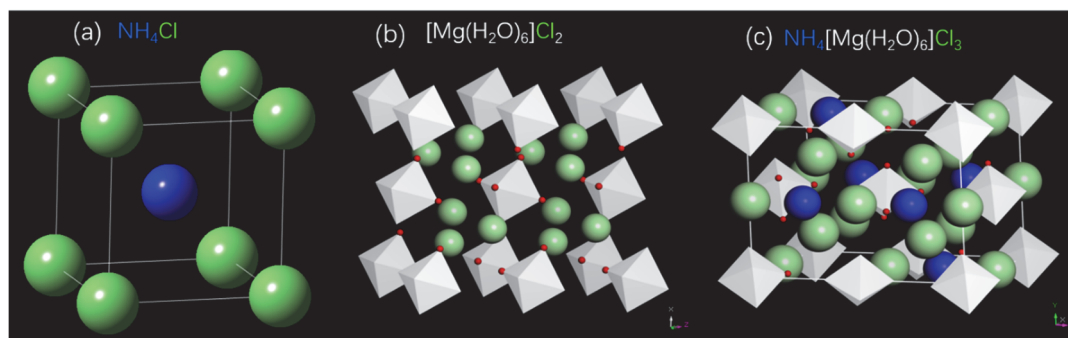


图2 NH_4Cl (a)、 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (b)和 $\text{NH}_4\text{Cl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (c)的晶体结构

图中蓝色的球代表 NH_4^+ ，绿色的是 Cl^- ，八面体为 $\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ ，其上的红点代表水分子

电子版为彩图

铵光卤石一般在水溶液中合成。方法是将氯化镁和氯化铵溶于热水，然后降温使铵光卤石结晶出来^[6]。因为这样做使用的水比较多，导致收率较低。使用少溶剂反应可以避免这个问题。

1.3 主要仪器与试剂

1.3.1 反应器

单颈圆底烧瓶(使用多颈烧瓶代替时，用塞子把其他瓶口密闭，防止反应时水的进出)。单颈烧瓶被固定在机械搅拌器上，使用机械搅拌器搅拌。50 mL量筒，玛瑙研钵。

1.3.2 物相表征

使用X射线粉末衍射仪(XRD)确定反应混合物的组成。最好配有X射线粉末衍射数据库和软件(Jade或Search Match)。

1.3.3 试剂

$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 NH_4Cl 、水和丙酮，至少是化学纯试剂。

1.4 实验步骤

1.4.1 不同反应时间的反应混合物样品获得方法

称取约13.4 g氯化铵和50.8 g六水氯化镁，置于干净干燥的单颈瓶中。调整好电动搅拌器搅拌桨的位置，然后搅拌反应。在搅拌开始后开始计时，在5 min时取第一个样品，以后每15 min后取一个样品，1.5 h时为最后一个样品。每个样品的质量约1 g(够做XRD测试即可)。样品从反应器取出后，立即置于5 mL丙酮中搅拌脱去水分，快速抽滤，得到的干燥样品被置于硅胶干燥器中。尽快测试其XRD。

同法做另外两个实验，一个实验加12 mL水，另一个加24 mL水。

1.4.2 反应混合物样品的XRD测定

做XRD测试时，首先需要用玛瑙研钵把样品磨细。取干燥好的样品，置于玛瑙研钵中研磨，直至样品成为均匀的细粉末。把适量样品放入XRD样品板上，用载玻片垂直压平，在XRD测试仪上测试XRD。

如果测试时空气湿度较大,则需要把玛瑙研钵放入一密闭的透明塑料袋中进行研磨。

2 结果与讨论

实验过程可以观察到,即使使用了 24 mL 水,水也只能填满氯化铵和水合氯化镁固体颗粒之间的空隙,整个反应混合物处于一种水浆状。

图3是三个实验获得样品的XRD图。从图3A可以看出,不加水的反应在95 min内几乎没有发生,基本上保持为 NH_4Cl 和 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的机械混合物的状态。

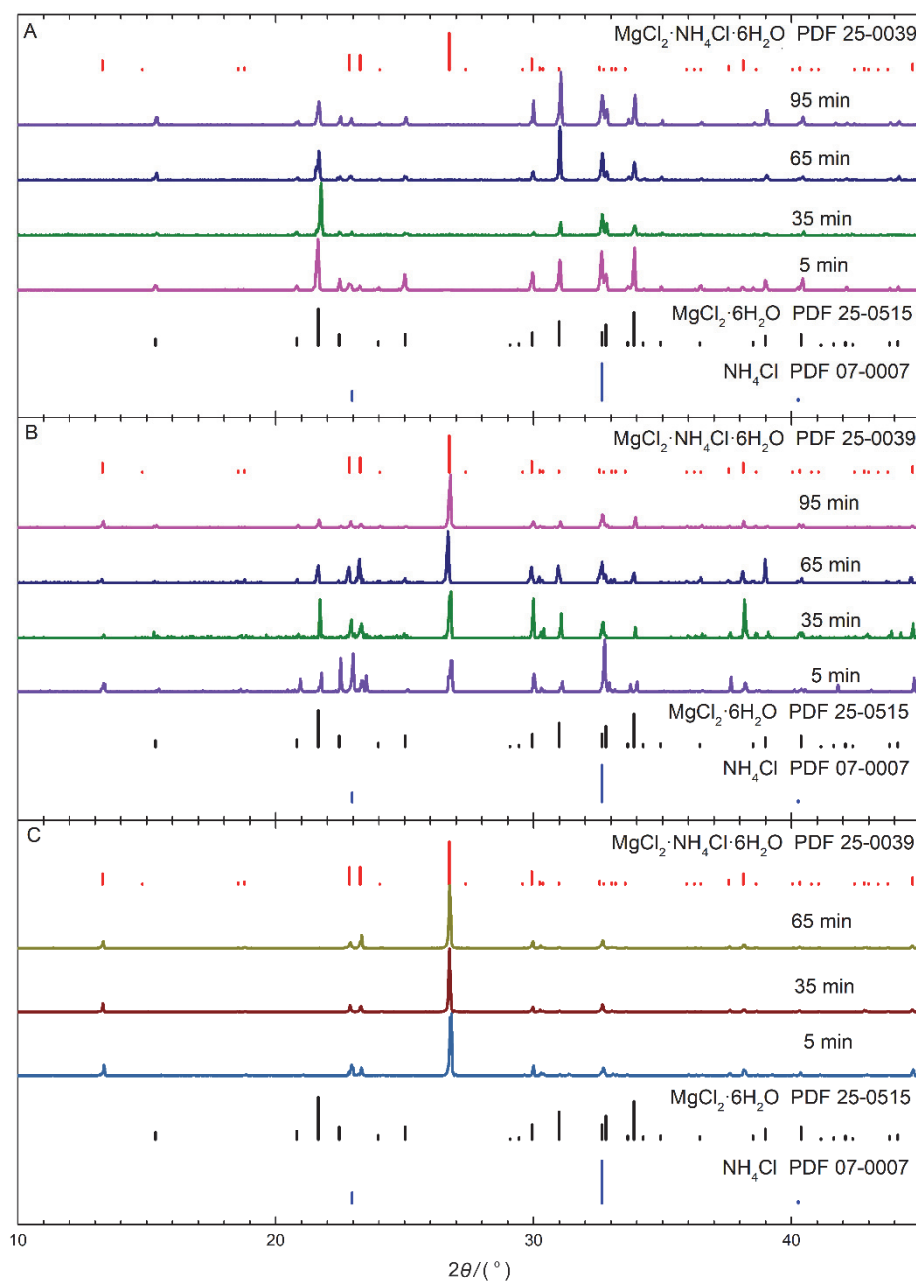


图3 氯化铵和氯化镁少溶剂反应混合物的XRD图谱

A: 未加水; B: 12 mL水; C: 24 mL水

从图3B可以看出,加了12 mL水的反应在反应5 min时即有铵光卤石生成,但直到95 min时,反应还没有完全。但是,加了24 mL水的反应在35 min时就不再有氯化铵和水合氯化镁的衍射峰(图3C)。说明反应在35 min内基本完成。

如上实验结果表明,普通搅拌条件下不使用水的反应在常温下难以进行。这是因为氯化铵和水合氯化镁均属于离子晶体,晶格作用力大,因此反应物难以脱离晶格而发生反应。当使用少量溶剂时,因为氯化铵、氯化镁是水溶性的,它们可以溶于固体表面的水膜,并在不同固体颗粒之间的水膜桥中相遇而反应,生成的铵光卤石可以立即结晶形成新的物相。由于我们已知由氯化镁和氯化铵形成铵光卤石的反应是自发的,根据实验原理中所说的热力学理论,该反应将受到持续不变的推动直至完全。

很显然,水在这个反应中起到的作用就是使反应物相互接触。这一点与有机化学中相转移催化的原理相同。其次,我们知道,化学反应的速度与反应物的有效碰撞数成正比,因此,当水的用量增加时,进入溶液中的反应物离子总数量增加,反应速度相应增加。不过,由于饱和溶液是所有溶液中浓度最高的,再增加水的用量会导致反应物的浓度降低,速度因此降低。此外,溶剂使用量过多,也使反应很快脱离了少溶剂固态化学反应的限制,因为某个反应物可能已全部进入溶液。因此,当水的用量增加时,反应速度先增后降,也就是说,存在一个最佳使用量。不过,我们没有研究这个最佳使用量是多少,原因如下:

我们知道,溶剂在化学反应中的主要作用是使反应物分散,实现分子级均匀混合,使它们碰撞反应。然而,反应结束后,必须把溶剂分离,但这会耗费大量的能量和时间。溶剂还会因为把产物部分溶解,造成损失,因此,溶剂的使用规则是,只要能保证化学反应平稳、快速进行,其使用量肯定是越少越好。

本实验提供了一个很好的可用于工业过程的少溶剂固态化学反应的实例,但仍有很多值得探索的内容,比如温度的影响。已有研究表明,在较高温度下,使用的水量可以进一步减小。因为铵光卤石是生产无水氯化镁的原料,后续工作需要升温脱水,因此,作为工业化过程,在较高温度下减少水的用量对降低能耗是有利的。

3 实验安排与教学组织建议

建议三人一组进行实验,分别做无水、12 mL水和24 mL水的三个实验。实验结束后,三人共同完成实验报告。这样也可以培养同学间的协作精神。

如有可能,也可以请学生自己设计不同温度、不同用水量的实验,探究温度和用水量对反应的影响。

4 实验注意事项及安全须知

- (1) 本实验需要探究无水条件下的反应,因此需要干净干燥的玻璃仪器;
- (2) 搅拌速度不宜过快,否则会让反应物甩到烧瓶壁上,无法完全反应;
- (3) 所得样品易吸潮,而潮气会诱发反应进行。因此取出的样品必须立即置于丙酮中,使之吸收所有的水,冻结反应。之后,抽滤、置于硅胶干燥器中干燥。尽快完成XRD测试。注意不能使用脱水能力太强的干燥剂,更不能使用烘箱干燥,因为那样会导致水合物的脱水;
- (4) 测试XRD谱时,需要把样品磨细。如果空气湿度较大,需要防止吸潮。可以把研钵和样品置于透明塑料袋中研磨,研磨时只需把袋口扎紧到手腕上即可。

5 结语

通过使氯化铵、六水合氯化镁在室温、不同量水的存在下反应,我们有如下结论:

- (1) 在不使用溶剂的条件下,氯化铵和六水合氯化镁在室温下基本不反应。使用少量的水可以

促进化学反应，但要使反应快速进行，水的用量必须足够。实验发现，使用的水量接近反应物总质量的30%时，等摩尔混合的氯化铵和六水合氯化镁在室温下可以在0.5 h左右完成反应，生成纯的铵光卤石。这说明热力学的推论是正确的。

(2) 化学反应中，可以大幅度地减少化学反应中溶剂的使用量。没有必要把所有的反应物都溶于溶剂中，足够就好。这就是少溶剂固态化学反应技术。

(3) 本实验可用作无机化学或工程化学综合性和探索性实验，能够示范化学过程绿色化技术。

参 考 文 献

- [1] Kaupp, G. *Top. Curr. Chem.* **2005**, 254, 95.
- [2] Toda, F. *Acc. Chem. Res.* **1995**, 28 (12), 480.
- [3] 雷立旭, 周益明. 化学进展, **2020**, 32 (8), 1158.
- [4] 雷立旭, 范珍珍, 李小恒. 一种高纯度无水氯化镁的制备方法: 中国, 201710601232.6. 2019-07-12.
- [5] 雷立旭, 张东, 邵建, 魏会敏, 范珍珍, 周言庆. 一种用硫酸铅和氧化铅制备碱式硫酸铅及其电极的方法: 中国, 201810418574.9. 2018-05-04.
- [6] 周宁波, 陈白珍, 何新快, 李义兵. 应用化学, **2005**, 22 (8), 874.
- [7] 雷立旭, 忻新泉. 化学通报, **1997**, No. 2, 1.