

拉曼光谱研究不同风化过程中七水硫酸镁晶体相转变行为

王 枫^{1,2}, 张 焜宏²

1. 河南理工大学物理化学学院化学系, 河南 焦作 454000

2. 北京理工大学物理学院化学物理研究所, 北京 100081

摘 要 通过不同的相对湿度(relative humidity, RH)调节方法, 获得了 $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 晶体不同风化过程中的原位共聚焦拉曼光谱, 实现了不同阶段相转变细节的观测。在快速和慢速风化过程中, $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 晶体在 RH 3% 时均转变生成 $\text{MgSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 晶体。而在潮解过程中, 不同风化过程形成的 $\text{MgSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 晶体的相转变行为并不相同。对应于快速风化过程, $\text{MgSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 晶体在 RH 70% 时转化为 $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 晶体, 而对应于慢速风化过程, $\text{MgSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 晶体则潮解形成过饱和 MgSO_4 液滴。研究结果表明 MgSO_4 不同水合晶体之间的相转变行为与 RH 改变路径有关。

关键词 $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$; 相转变; 拉曼光谱; 风化过程

中图分类号: O642.5 **文献标识码**: A **DOI**: 10.3964/j.issn.1000-0593(2011)03-0700-04

引 言

七水硫酸镁($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)是一种重要的无机化工产品, 因其不容易潮解, 便于在工业中进行定量控制。但随着温度、相对湿度(relative humidity, RH)和压强的变化, 其结晶水的数目发生改变, 形成含不同结晶水的晶体($\text{MgSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, $x=0\sim 7$)或无定形态结构。例如, Vanishman 等发现六水硫酸镁($\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)在 RH 为 0.3%~0.4% 或总压为 132 Pa 的条件下会快速转化为无定形态结构, 其结晶水在 1.2~2 范围内变化^[1, 2]。硫酸镁各种水合晶体的形成和转变问题日益引起科学家的关注, 甚至被作为研究火星水文历史和地质构造的重要依据^[3-6]。一直以来, 科学家们尝试探索温度、压强、pH 值以及无机/有机盐的加入对硫酸镁水合晶体形成和转化的影响^[3, 7-12]。然而, 不同水合硫酸镁晶体之间的相转变过程不仅取决于始终点环境(例如温度、RH 等), 还应和环境变化路径有关。本文通过设计不同的风化过程, 开展 $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 晶体相转变过程的拉曼光谱研究, 尝试找出不同水合硫酸镁晶体相转变过程和 RH 改变途径的关联。

1 实验部分

1.1 试剂与实验装置

$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 晶体由 $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (分析纯, 北京化学试剂公司)重结晶获得; 拉曼谱图测量在共聚焦拉曼光谱仪(Renishaw inVia)上完成。具体装置和测量方法在以前的工作中有详细论述^[13]。

1.2 RH 改变途径设计

初始环境 RH 为 70%。方案 1: 将环境 RH 迅速降至 3%, 至晶体与环境达到平衡; 方案 2: 将环境 RH 经由 50%, 30% 最终降至 3%, 期间每个 RH 对应的平衡时间要保持 2 h 以上, 确保晶体与环境达到平衡。为方便起见, 将方案 1 称为快速风化过程, 方案 2 称为慢速风化过程。在 RH 为 3% 时, 观测晶体转变的动力学过程, 直到相邻两次谱图无差异时, 可认为相转变已经完成, 再迅速将 RH 回调至 70%, 完成一次风化潮解循环。如有必要可循环操作。

2 结果与讨论

2.1 $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 晶体在快速风化过程的相转变

Wang 等利用拉曼光谱, 根据 $\nu_1\text{-SO}_4^{2-}$ 和 $\nu\text{-H}_2\text{O}$ 峰的峰形和峰位差异标定了含不同结晶水的 MgSO_4 水合晶体或无定形态结构($\text{MgSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, $x=0\sim 7$)^[3]。其结论可作为在本研究中确定 MgSO_4 水合晶体结构的主要依据。图 1 为 $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 晶体经历快速风化过程的拉曼谱图。在 RH = 70% 时(图 1 中 70E 谱线), 其 $\nu_1\text{-SO}_4^{2-}$ 峰位于 984 cm^{-1} , $\nu\text{-H}_2\text{O}$ 峰峰值在 $3\ 286$ 和 $3\ 430\text{ cm}^{-1}$ 处肩峰导致 $\nu\text{-H}_2\text{O}$ 峰变

收稿日期: 2010-04-19, 修订日期: 2010-07-08

基金项目: 国家自然科学基金项目(20903036, 20973001)和河南理工大学博士基金项目(B2009-58)资助

作者简介: 王 枫, 1981 年生, 河南理工大学物理化学学院化学系讲师 e-mail: smallpeak@hpu.edu.cn

得不对称。当 RH 迅速降至 3% 时, $\nu_1\text{-SO}_4^{2-}$ 峰红移至 $1\,027\text{ cm}^{-1}$, $\nu\text{-H}_2\text{O}$ 峰峰值位于 $3\,450\text{ cm}^{-1}$, 峰形也有较大变化(图 1 中 3E 谱线)。通过对比,可确定 $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 晶体已转化为 $\text{MgSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 晶体。在潮解过程中,当 RH 迅速升至 70% 时,其 $\nu_1\text{-SO}_4^{2-}$ 峰蓝移至 984 cm^{-1} , $\nu\text{-H}_2\text{O}$ 峰分别于 $3\,286$, $3\,430$ 和 $3\,550\text{ cm}^{-1}$ 出现了三个特征峰(图 1 中 70D 谱线所示),符合 $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的谱图特征^[3]。这表明此时 $\text{MgSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 晶体转化为 $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 晶体。

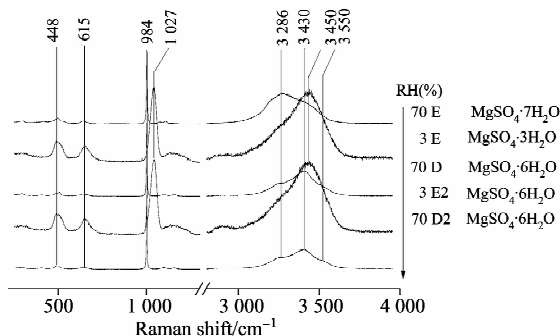


Fig. 1 Raman spectra of $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ crystals in the fast-efflorescence process

In the figure, symbol E and D represent efflorescence and deliquescence process, respectively, meanwhile, symbol E2 and D2 represent secondary efflorescence and deliquescence process, respectively

然而,当以 $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 为起点开始第二次快速风化过程时,虽然在 RH 降至 3% 后,其 $\nu_1\text{-SO}_4^{2-}$ 峰和 $\nu\text{-H}_2\text{O}$ 峰又重新显示出 $\text{MgSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 的谱图特征(图 1 中 3E2 谱线),表明此时 $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 转化为 $\text{MgSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$,但其转化的持续时间同 $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 相比要漫长得多。图 2(a) 为以 $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 为起点在 RH 降至 3% 时 $\nu_1\text{-SO}_4^{2-}$ 峰随平衡时间的拉曼谱图,如图 2 所示,直到 93 min 时,伴随着 984 cm^{-1} 处峰强的减弱,位于 $1\,027\text{ cm}^{-1}$ 处表征 $\text{MgSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 晶体的特征峰才开始出现,表明此时 $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 才开始向 $\text{MgSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 转化,并且在 10 h 之后,仍然能够看到 984 cm^{-1} 处峰的存在。通过 $1\,027$ 和 984 cm^{-1} 的峰强比随平衡时间的变化曲线,可以更直观了解两种水合晶体的转化过程,结果如图 2(b) 所示。从图中可以看出, $I_{1\,027}/I_{984}$ 的比值在前 90 min 几乎保持不变,之后逐渐增加,在 500 min 时,比值保持在 3.6 左右,不再随时间改变。相对于 $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 向 $\text{MgSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 转化的过程更为漫长,而且转化并不彻底。随着 RH 快速回调至 70%,通过对比特征峰位的变化(图 1 中 70D2 谱线),可以看出 $\text{MgSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 晶体再次转化为 $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 晶体。

2.2 $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 晶体在慢速风化过程的相转变

在快速风化过程中,当 RH 由 70% 迅速降至 3% 时,晶体由 $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 转化为 $\text{MgSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 。然而, $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 是直接转化,还是经由其他水合晶体($\text{MgSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, $3 < x < 7$)转化为 $\text{MgSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 尚不得知。因此,设计慢速风化过程,研究 $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 在 RH 逐渐降低时的相转变细节尤为必要。图 3 为 $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 晶体经历慢速

风化过程的拉曼谱图。尽管在 RH 为 50% 和 30% 处平衡了至少 2 h,但从其拉曼谱图上并未看出任何变化(图 3 中 70E, 50E 和 30E 谱线)。当 RH 降至 3% 时,和快速风化过程一样,谱图呈现出 $\text{MgSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 晶体的谱峰特征(图 3 中 3E 谱线)。

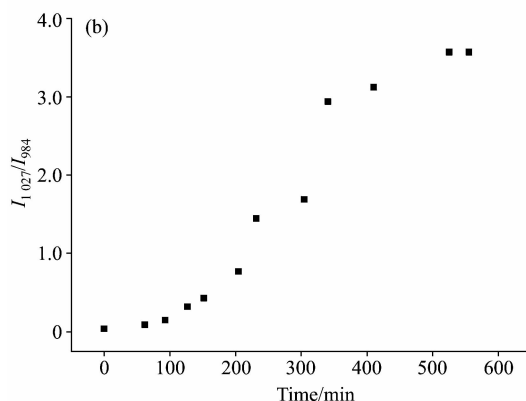
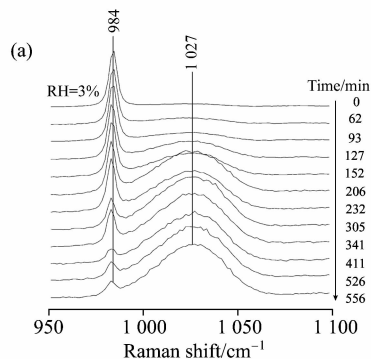


Fig. 2 (a) Raman spectra of $\nu_1\text{-SO}_4^{2-}$ band and (b) value of $I_{1\,027}/I_{984}$ of $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ crystal versus equilibrium time at 3% RH in the fast-efflorescence process

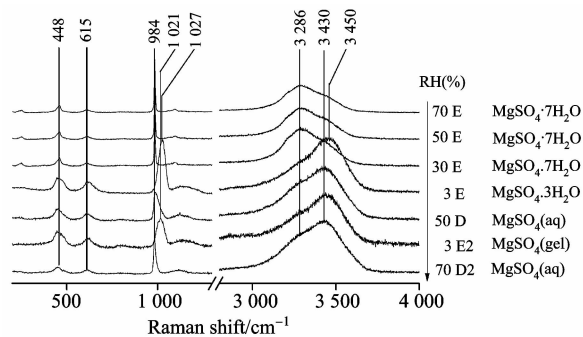


Fig. 3 Raman spectra of $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ crystals in the slow-efflorescence process

有趣的是,经历了慢速风化过程之后,当 RH 重新升至 50% 时, $\text{MgSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 晶体发生潮解,其拉曼谱图呈现饱和 MgSO_4 液滴的特征(图 3 中 50D 谱线)。RH 再次降至 3% 时, $\nu_1\text{-SO}_4^{2-}$ 红移至 $1\,021\text{ cm}^{-1}$ 处(图 3 中 3E2 谱线)。液滴形成了能够导致传质受阻的胶态结构。在 RH 为 70% 时,

胶态结构发生解离,重新呈现液滴的谱学特征(图 3 中 70D2 谱线)。关于过饱和和硫酸镁液滴的风化潮解过程以及胶态结构的形成和解离等问题,在我们以前的工作中已有详细论述^[13, 14]。

2.3 $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 晶体相转变与 RH 变化路径的关系

图 4 展示了 $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 晶体分别经历快速风化过程和慢速风化过程的相转变途径。如图所示,当经历快速风化过程后, $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 在 RH 3% 时转化为 $\text{MgSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 而 $\text{MgSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 在 RH 升至 70% 时转化为 $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 晶体。并且随着 RH 在 70% 和 3% 之间的交替变化,持续发生 $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (70% RH) \leftrightarrow $\text{MgSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (3% RH) 循环转化(图 4 虚线箭头所示)。当经历慢速风化过程后, $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 在 RH 为 50% 和 30% 时未发生转变,在 RH 为 3% 时转化为 $\text{MgSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 。RH 回升时, $\text{MgSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 潮解为过饱和 MgSO_4 液滴。此后以液滴的形态开始风化潮解过程(图 4 实线箭头所示)。通过比较 $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 在分别经历快速和慢速风化过程的相转变行为,不难看出不同水合硫酸镁晶体转变过程不仅仅决定于始终点的 RH 值,也和 RH 改变途径是有关联的。

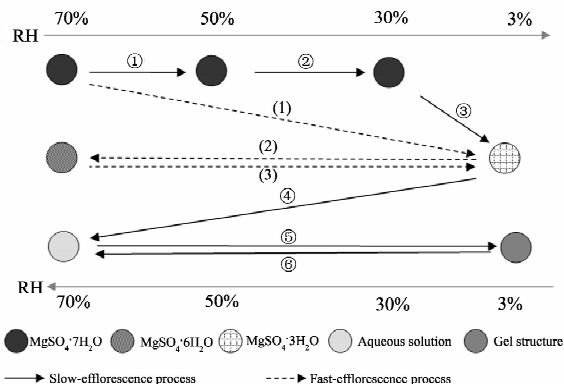
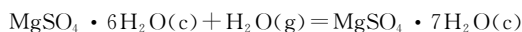


Fig. 4 Schematic diagram of phase transition of $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ crystals in the fast-efflorescence and slow-efflorescence process

但是在本研究中,仍有许多问题值得我们注意。例如对于反应:



25 °C 时,反应正向进行的反应吉布斯自由能 ΔG^0 为

$$\Delta G^0 = \Delta G_f^0[\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}(\text{c})] - \Delta G_f^0[\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}(\text{c})] - \Delta G_f^0[\text{H}_2\text{O}(\text{g})] \quad (1)$$

又有

$$\Delta G^0 = -RT \ln(1/p) \quad (2)$$

这里, c 和 g 分别代表晶态和气态; R 为气体常数, T 为环境热力学温度, p 为平衡水蒸气分压。将表 1 中 $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}(\text{c})$, $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}(\text{c})$ 和 $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 的值代入式(1)可得 $\Delta G^0 = -12.27 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。将其代入式(2),可得 25 °C 时其平衡水蒸气分压为 718 Pa, 对应 RH 为 23%, 这表明 RH > 23% 时 $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 比 $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 更稳定。然而,快速风化过程中形成的 $\text{MgSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 在 RH 为 70% 时转化为 $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 而不是热力学更为稳定的 $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 晶体, 这似乎有悖于通过热力学计算得出的结论。再如, $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 在经历快速和慢速风化路径后都转化为 $\text{MgSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 。但在潮解过程中, $\text{MgSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 的转化产物却大不相同。由此看来,不同水合硫酸镁晶体之间的相转换是一个包含热力学和动力学因素的复杂过程。我们尝试从 $\text{MgSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 的结构特征找出答案,但遗憾的是,前人的工作中并没有发现关于 $\text{MgSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 晶体结构的报道。

Table 1 Standard Gibbs free energy of formation ΔG_f^0 of $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}(\text{c})$, $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}(\text{c})$ and $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ ^[15]

Compounds	$\Delta G_f^0 / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$
$\text{H}_2\text{O}(\text{g})$	-227.2
$\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}(\text{c})$	-2 630
$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}(\text{c})$	-2 869

3 结 论

本文借助于共聚焦拉曼光谱技术,研究 $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 晶体经由不同 RH 改变途径的相转变过程。研究发现,尽管 $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 都最终转化为 $\text{MgSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 但经历不同风化过程获得的风化产物,在潮解过程中的行为却大相径庭。这些结果验证了硫酸镁不同水合晶体之间的相转变过程不仅仅决定于始终态 RH, 还应和 RH 改变途径有关。硫酸镁不同水合晶体之间的相转换可能是一个包含热力学和动力学因素的复杂过程, 需要从晶体结构的层面上深入研究。

References

- [1] Vaniman D T, Bish D L, Chipera S J, et al. Nature, 2004, 431: 663.
- [2] Vaniman D T, Chipera S J, Bish D L, et al. XXXXVI Lunars and Planetary Science Conference, Abstract No. 1486.
- [3] Wang A, Freeman J J, Jolliff B L, et al. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2006, 70: 6118.
- [4] Gendrin A, Mangold N, Bibring J P, et al. Science, 2006, 307: 1587.
- [5] Tosca N S, McLennan S M, Lindsley D, et al. Journal of Geophysical Research, 2004, 109: E05003.
- [6] Golden D C, Ming D W, Morris R V, et al. Journal of Geophysical Research, 2005, 110: E12S07.
- [7] Emons H H, Ziegenbalg G, Naumann R, et al. Journal of Thermal Analysis, 1990, 36: 1265.
- [8] Chou I M, Seal II R R, Hemingway B S. American Mineralogist, 2002, 87: 108.
- [9] Encarnacion R A, Daniel J M R, Carlos R N. Journal of Physical Chemistry B, 2007, 111: 41.
- [10] Sattar A J, Christine S, Joachim U. Journal of Crystal Growth, 2002, 236: 400.

- [11] Pasupathi G, Philominathan P. *Materials Letters*, 2008, 62: 4386.
- [12] Genceli F E, Pascual M R, Kjelstrup S, et al. *Crystal Growth & Design*, 2009, 9: 1318.
- [13] Wang F, Zhang Y H, Li S H, et al. *Analytical Chemistry*, 2005, 77: 7148.
- [14] Wang F, Shou J J, Zhang Y H. *Chinese Science Bulletin*, 2008, 53(15): 2414.
- [15] Speight J G. *Lange's Chemistry Handbook*, 16th Edition. McGraw-Hill Professional, 2004.

Raman Spectral Investigations on the Phase Transition Behaviors of $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ Crystals in Different Efflorescence Processes

WANG Feng^{1,2}, ZHANG Yun-hong²

1. Chemistry Department, School of Physics and Chemistry, Henan Polytechnic University, Jiaozuo 454000, China
2. Institute for Chemical Physics, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China

Abstract In the present paper, the in situ confocal Raman spectra of $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ crystal in different efflorescence processes were obtained through changing relative humidities in different ways. Thus, detailed investigation of phase transition of $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ crystal was achieved. At 3% RH, the phase transition of MgSO_4 crystal from $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ to $\text{MgSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ both occurred in the fast-efflorescence and slow-efflorescence processes. However, in the deliquescence process, distinct phase transition behaviors were found between the $\text{MgSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ crystals which formed in different efflorescence processes. The $\text{MgSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ crystals formed in fast-efflorescence process transformed to $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ crystals at 70% RH in the deliquescence process. On the contrary, the $\text{MgSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ crystals formed in slow-efflorescence process deliquesced to supersaturated MgSO_4 droplet. The studies indicated that there is a correlation between the phase transition behaviors and ways of changing RH for the different MgSO_4 crystal hydrates.

Keywords $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$; Phase transition; Raman spectra; Efflorescence process

(Received Apr. 19, 2010; accepted Jul. 8, 2010)