

盐效应概念辨析

崔香梅¹ 乌志明²

(1. 青海大学化工学院, 青海 西宁 810016;

2. 中国地质科学院矿产资源研究所, 国土资源部盐湖资源与环境重点实验室, 北京 100037)

摘 要:盐效应是个应用广泛的概念, 在化学相关学科中存在不同释义。现在出现一些对盐效应概念的曲解外延, 如在化学交叉学科中出现“正盐效应”的提法; 也出现“盐效应有时又叫非共同离子效应”的提法。不是盐的酸、碱、有机物等也可作为盐析剂, 许多超出盐效应概念界定范围的同质现象出现, 反映盐效应有一定局限性。通过盐效应在国内发展途径与适用例的回顾与辨析, 提议统一盐效应。

关键词:盐效应; 盐溶; 盐析; 同离子效应

中图分类号: TQ110.1

文献标识码: A

文章编号: 1008-858X(2013)02-0062-04

1 引 言

电解质盐引入体系后, 致使物质的溶解度、电离度等增大或减小的变化称为盐效应。1889年俄国化学家 Setschenow 提出盐效应公式,

$$\log(S_0/S) = kC_s, \quad (1)$$

式中 S_0 、 S 为非电解质分别在纯水、盐溶液中的溶解度; C_s 为盐浓度; 常数 k 为正时盐效应是盐析 (salting out), 而 k 为负时盐效应是盐溶 (salting in)^[1]。

盐效应在国内有不同释义, 一是与其英文 salt effect 一致的盐效应^[1], 本文称之为广义盐效应。另是专指盐溶 (salting in) 的盐效应^[2], 本文称之为狭义盐效应。因为后者载体^[2]的成功, 国内更多场合下的盐效应专指盐溶效应, 国际交流时需译成 salting in, 而不能译成 salt effect。2012 年发表的相关文章^[3-5]涉及矿业地质、药物化学、海洋环境等学科, 用狭义盐效应解析问题, 但英文摘要却译为 salt effect 或

salinity effect^[5]。

狭义盐效应传播过程中衍生新偏差。出现“盐效应有时又叫非共同离子效应 (uncommon ion effect 或 diverse ion effect)”的提法。也出现“正盐效应”^[4]的提法, 若按其逻辑推出“负盐效应”, 则与盐析 (salting out) 重复, 其正负也与 (1) 式本意相反。因此, 需要统一与规范盐效应基本概念, 以避免盐效应等概念在交叉学科领域越偏越远。

2 广义与狭义盐效应相关概念的传播

2.1 广义盐效应概念的引入与深化

“电解质盐加入水中会影响非电解质在水中的溶解度, 这个效应称为盐效应 (salt effect)。如果盐的加入导致非电解质溶解度的下降, 就称为盐析 (salting out) 效应; 如果盐的加入导致非电解质溶解度的上升, 就称为盐溶 (salting

收稿日期: 2013-02-12

基金项目: 国土资源部盐湖资源与环境重点实验室开放基金 (2010-SYS-07); 青海大学高层次人才科研启动基金 (2009-QGC-1) 资助

作者简介: 崔香梅 (1980-), 女, 博士, 副教授, 研究方向为盐卤水资源综合利用。E-mail: cuixiangmei1208@163.com。

通信作者: 乌志明。E-mail: wuzhiming_yh@163.com。

in) 效应。”此广义盐效应(salt effect)表述为黄子卿引入^[1],由李以圭^[6]略做调整。

黄子卿引入广义盐效应概念并深入研究。黄子卿认为非电解质溶解度的改变是由于加入的盐改变了非电解质的活度系数,进而对盐效应做出更普适的定义:如果盐的加入增加非电解质的活度系数,这个现象叫做盐溶,反之叫做盐析。此释义广泛应用于化工领域,近年化工刊物所载文章大多持此义。

2.2 狭义盐效应概念的传播与发展

《无机化学教程》^[2]通过9-10、9-11、9-15等3节结合实例分步释义盐效应。9-10节阐述强电解质可使弱电解质的电离度增大,指出盐效应是静电效应;9-11节说明发生同离子效应时,必然伴随盐效应,但对于稀溶液,如不考虑盐效应,并不会因此而发生严重的错误;9-15节引入盐效应的另一种表现形式,强电解质离子的存在可增加不溶性或微溶性化合物的溶解度。

上述盐效应具体指两方面:1)使弱电解质电离度增大;2)使难溶物质溶解度增加。都是因盐的加入而引起的“增大”变化,而不包括“减小”变化,即此盐效应与salt effect并不对等,其实质为盐溶(salting in)效应。该表述在新出版的一些专业教材仍被简化转引,也进入影响面更广的《基础化学》与《大学化学》教材^[7-8]。

在强电解质盐体系发现硫酸镁使硼酸镁的溶解度增大时,发现者曾引用黄子卿专著,以“盐溶”^[9]表述,但后续研究再发表时改表述为“增溶”,且以与盐析作用相对意思出现^[10],此后其延用“增溶”,我们在解析硼酸盐体系反常现象^[11]时也引述为“增溶”。

3 盐效应相关概念的局限

有人将狭义盐效应称为“反同离子效应”、“非共同离子效应”,通过与浅显易懂的“同离子效应”对比以加深理解盐效应。但“同离子效应”概念局限很明显,如在周公度等编著的两版《化学辞典》中都收入“盐效应、盐析、盐

溶”,却不收入“同离子效应”。考查同离子效应实例发现,适用同离子效应解释的现象,也可由化学平衡移动原理解释。用“原理”比“效应”更具说服力,化学也应该向交叉学科输出更经得起检验的原理。

前苏联编辑出版的浓盐体系溶解度数据^[12]与笔者等接触的浓盐体系^[11,13]显示,浓盐体系有众多反“同离子效应”实例。随同名离子浓度的增加,体系中某些微溶盐不是表现溶解度降低的盐析(salting out),而是表现溶解度增加的盐溶(salting in)。典型例子为硫酸镁和氯化镁对硼酸镁溶解度的增加,氯化镁甚至可使硼酸镁的溶解度比在纯水中增加近10倍^[11]。

盐析也不限于同离子效应,还包括“配位去溶剂”等作用。水溶液中“配位去溶剂”为配位减水,例如在溶液当中 Mg^{2+} 主要以 $[Mg(H_2O)_6]^{2+}$ 形式存在,则在30%的 $MgCl_2$ 溶液中,以 $[Mg(H_2O)_6]^{2+}$ 形式被配位束缚的水占总水量的48.6%,能用于溶解其它物质的自由水就仅占溶液总水量的51.4%,相当于将溶液浓缩约一半^[14]。达不到配位键强度的离子-溶剂偶极作用也有类似效果,只是作用略小于配位去溶剂作用。

在盐效应相关概念被引入和传播过程中,广义概念作用对象主要限于非电解质。狭义盐效应的积极意义在于扩展了作用对象,将对象扩展到弱酸、弱碱等电解质,乃至不溶性或微溶性化合物;进一步的传播过程中,某些情况下狭义盐效应已成功应用于强电解质溶液。发展过程中,发现很多超出盐效应定义范围的实例,如研究发现HCl等非盐物质也具有盐析作用。现在常用的盐析剂可以是酸、碱或含氧、氮等的有机物等,相关物质都不是盐而超出了盐效应概念的定义。

超出盐效应概念范围的物质起盐析作用,或是本质相同,如盐酸、硫酸等与氯化物、硫酸盐等引入的阴离子一样会起同离子盐析作用,氢氧化钠、氢氧化钾等也可引入钠、钾等阳离子起同离子盐析作用。或是盐析作用的逆向应用,如乙醇、丙酮等有机物用作盐析剂的机制,盐可减弱乙醇与水的作用,使乙醇从水溶液更

多逸出,而作用力总是相互的,则逆向应用时,乙醇也可减弱盐与水的作用使盐从水相更多析出。在浓盐体系研究盐效应时,曾引入“增溶”^[13]与盐析作用相对应,“增溶”是大分子化学中与临界胶束浓度(CMC)相关的名词,主要是指表面活性剂能增加极性分子与非极性分子间的互溶程度。从表面活性剂的种类上说,表面活性剂包括有机盐类,在这一点上与“盐溶”概念有共同部分,但多醇等表面活性剂又不属于盐,所以“盐溶”与“增溶”并不等价。

实际研究中发现一些复杂的盐效应实例。例如浓盐体系研究^[13]表明,随氯化镁浓度增加,氯化镁对石膏表现盐溶作用,即石膏的溶解度先表现为增加,会比纯水中高 2 倍以上;若氯化镁浓度进一步增加,氯化镁对石膏又表现盐析作用,即石膏的溶解度会下降,可下降低于纯水中 3 倍以上。这与相关教材中介绍的低盐浓度时表现盐析,高盐浓度时表现盐溶的情况相反。

4 结 语

在国内,广义与狭义盐效应都有所发展,前者研究得精深,后者推广至更多领域。引入的广义盐效应是完整盐效应,并进一步研究获得国际认可,但此盐效应概念的界定范围与影响面较窄。狭义盐效应只选择性引入“增大”效应部分,但推广到较多的相关学科,研究对象从非电解质扩展到电解质溶液体系。随着盐效应向新兴交叉领域扩展,广义与狭义盐效应概念开始冲突,让人无所适从;另外在一些新领域出现很多同质现象,超出了经典的盐效应定义。

通过盐效应发展途径与适用例的回顾与辨析,不难发现盐析和狭义盐效应都是广义盐效应的子概念,两个子概念结合才是完整盐效应(salt effect)。以子概念为基准去研究科学前沿

问题,很容易发现超出子概念限定范围的异常,如笔者等的研究^[13],若因而认定其是新发现,则以偏概全。盐效应相关概念在国内以两种途径获得不同发展,应该使相应的发展科学化,提议将狭义盐效应并入广义盐效应。

参考文献:

- [1] 黄子卿. 电解质溶液理论导论[M]. 修订版. 北京: 科学出版社, 1983: 151.
- [2] 戴安邦, 尹敬执, 严志弦, 等. 无机化学教程[M]. 北京: 人民教育出版社, 1958.
- [3] 王建国, 周卫, 高顺宝, 等. 水-土相互作用对浅层地下水硬度升高的影响[J]. 中国矿业, 2012, 21(3): 107-110.
- [4] 李婵, 申世刚, 霍树营. Au(III)与丙二酸的氧化还原反应动力学[J]. 医学研究与教育, 2012, 29(2): 72-77.
- [5] 屠建波, 张秋丰, 石海明, 等. 影响水体中营养盐分析测定准确性因素探讨[J]. 海洋环境科学, 2012, 31(3): 429-431.
- [6] 李以圭, 陆九芳. 电解质溶液理论[M]. 北京: 清华大学出版社, 2005: 261.
- [7] 马荔, 陈虹锦. 基础化学[M]. 第2版. 北京: 化学工业出版社, 2011: 208.
- [8] 钟福新, 余彩莉, 刘峥. 大学化学[M]. 北京: 清华大学出版社, 2012: 93.
- [9] 宋彭生, 杜宪惠, 孙柏. 三元体系 $\text{MgB}_4\text{O}_7\text{-MgSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ 25℃的研究[J]. 科学通报, 1987(19): 1492-1495.
- [10] 宋彭生, 付宏安. 四元交互体系 $\text{Li}^+, \text{Mg}^{2+} / \text{SO}_4^{2-}, \text{B}_4\text{O}_7^{2-}\text{-H}_2\text{O}$ 25℃溶解度和溶液物化性质的研究[J]. 无机化学学报, 1991, 7(3): 344-348.
- [11] 乌志明, 崔香梅, 郑绵平. 高镁含硼盐卤体系反常现象解析[J]. 无机化学学报, 2012, 28(1): 30-34.
- [12] ЗДАНОВСКИЙ А Б, СОЛОВЬЕВА Е Ф, ЛЯХОВСКАЯ Е И, итд. Справочник экспериментальных по растворимости многокомпонентных водно-солевых систем[M]. 1973, Т I, 1975, Т II.
- [13] 乌志明, 郑绵平, 刘喜方, 等. 多格错仁盐湖卤水冷冻、日晒两步法浓缩制卤研究[J]. 无机化学学报, 2012, 28(5): 995-1000.
- [14] 乌志明, 邓小川. 盐析作用及其在盐卤分离中应用探讨[J]. 盐湖盐与化工, 2000, 29(5): 11-14.

Discrimination on Concept of Salt Effect

CUI Xiang-mei¹, WU Zhi-ming²

(1. College of Chemical Engineering, Qinghai University, Xining, 810016, China;

2. MLR Key Laboratory of Saline Lake Resources and Environments,
Institute of Mineral Resources, CAGS, Beijing, 100037, China)

Abstract: As a widely used concept salt effect is presenting different interpretations in some related subjects in chemistry. Some extensive misinterpretations on concept of salt effect have appeared. The examples are the appearance of the term as “positive salt effect” appeared in chemical interdisciplinary subjects and the statement that “salt effect sometimes can be called as non common ion effect”. It could seen from the appearance of many identical quality phenomena which exceed the defined range of salt effect such as non-salt substances as acid, base and specific organic chemicals could be act as salting-out agent that the definition of salt effect is presenting certain limitations. With the review of the development route of the concept-salt effect in China and the analysis of some adaptable examples, the suggestion for the unification of salt effect has proposed.

Key words: Salt effect; Salting in; Salting out; Common ion effect

简讯：一里坪盐湖综合开发利用项目有序进行

由中国五矿—五矿盐湖有限公司与中国科学院青海盐湖研究所联合开发的“一里坪盐湖卤水锂硼镁综合利用”项目，配合引进德国多级锂离子浓缩高镁锂比提锂技术，针对一里坪盐湖卤水进行提锂工艺技术二次研发。目前已经完成了一里坪盐湖晶间卤水的盐田蒸发试验工作，确定了卤水的蒸发析盐规律，获取了相关的盐田工艺技术参数；通过卤水改性、优化盐田工艺，解决了盐田老卤镁锂比值高的技术难题；研发出了一种新型、高效、清洁、节能的镁锂分离工艺，最终得到的富锂卤水镁锂比值在1:1以下，成功进行了扩大试验，申请了相关专利，确定了适合一里坪盐湖资源特点的先进提锂工艺，用于该盐湖综合开发利用建设项目，为全面开发一里坪盐湖资源提供了技术保障。

一里坪盐湖锂矿锂硼钾资源综合利用项目的开工，是贯彻落实青海省十二次党代会提出建设柴达木国家循环经济发展先行区目标的具体体现，也是建设“效率海西”的有力举措。项目正式开工建设，标志着柴达木循环经济试验区在盐湖资源梯次开发利用方面又迈出了新的步伐。该项目建成后，必将进一步提升柴达木盆地盐湖资源综合开发利用水平，促进产业创新，延伸产业链条，全面做好、做强、做大盐湖产业，对加快柴达木资源优势向经济优势转变具有重要意义。

(中国五矿—五矿盐湖有限公司 张大义；中国科学院青海盐湖研究所 王 敏)