

盐卤硼酸盐化学 XIX

—氯柱硼镁石溶解及相转化研究*

夏树屏 刘志宏** 高世扬

(中国科学院盐湖研究所, 西宁 810008)

摘 要 本文研究了温度、盐效应、晶体用量和搅拌速度对氯柱硼镁石在水中溶解过程及相转化的影响。实验结果表明, 该复盐属不同步溶解, 先溶脱 $\text{MgCl} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 生成中间产物 $\text{MgO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 随后发生相转化和结晶过程。最终产物在 $10-50^\circ\text{C}$ 时是多水硼镁石, 在 60°C 时是柱硼镁石。提出了相转化机理, 计算了溶解度、溶解热等热力学函数。

关键词 氯柱硼镁石 相转化 热力学函数

氯柱硼镁石, $2\text{MgO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ (简称 $2 \cdot 2 \cdot 1 \cdot 14$), 是高世扬等人从浓缩盐卤中得到的一种新硼酸盐^[1]。随后又采用模拟盐卤组成, 研究了高浓度 MgCl_2 溶液中含硼体系该晶体的结晶动力学^[2]。为了认识该复盐在水中和盐水中的溶解过程所产生的相转化和镁硼酸盐形成的关系, 我们进行了不同温度, 不同 NaCl 浓度, 不同样品量和不同搅拌速度的影响实验。在不同时间内取液相和对应固相, 并对样品进行化学分析和物相鉴定。根据平衡时的离子浓度, 计算了溶解热 ΔH_s , 溶解度 S , 溶度积 K_{sp} , 溶解自由能 ΔG_s 和溶解熵 ΔS_s 。所得到的新结果为硼酸盐化学增添了一些物化基础数据。

实 验

1 $2\text{MgO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ 合成

采用文献[2]方法并加以改进。称取需要量的分析纯 $\text{MgCl} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 H_3BO_3 、 MgO (活性) 和二次蒸馏水, 放入烧杯中, 搅拌并加热。待固体基本溶解后, 用 3" 玻砂漏斗过滤, 滤液转入结晶器, 置于 40°C 恒温水浴中, 加入少量晶种。结晶器支管连接浓 H_2SO_4 干燥吸收瓶, 加快结晶析出速度。待大量结晶析出后, 进行液固分离, 用无水乙醇洗去夹带母液 (近无 Cl^-) 后再用乙醚洗三次, 室温下晾干并恒重, 化学分析结果表明符合 $2 \cdot 2 \cdot 1 \cdot 14$ 分子式 (见表 1)。X-ray 粉末衍射鉴定和红外光谱鉴定表明符合相组成 (见图 1、2)。若继续合成样品时只需将母液中成分分析后加入所需 H_3BO_3 和 MgO , 制备步骤同上。

2 实验方法

* 国家自然科学基金和中国科学院基础研究重点资助课题。

** 91 届硕士研究生。

称 14.00 克一定粒度的氯柱硼镁石,加入带搅拌器的多颈反应瓶中,置于恒温水浴中,再加入已恒温的水300ml,分别插入 pH 电极,甘汞电极,氯电极和电导电极于各颈中,控制搅拌速度,每隔一定时间测定溶液 pH 值、电导、氯电位值,同时用移液管通过玻砂芯管过滤,准确

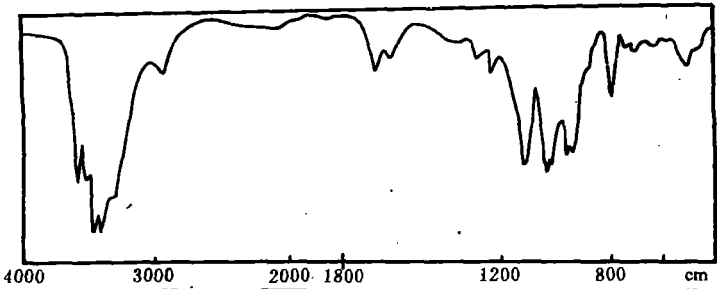


图 1 氯柱硼镁石的红外光谱

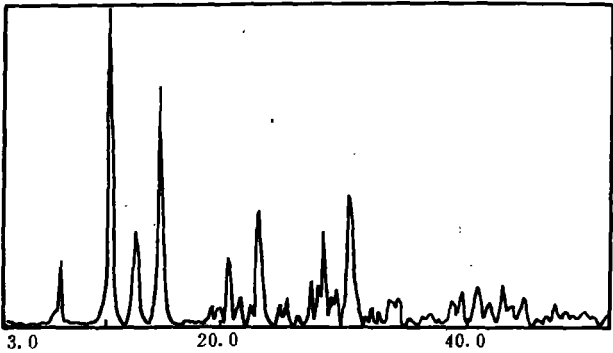


图 2 氯柱硼镁石的 X-ray/粉末衍射图

吸取5.00ml液样,稀释后测定氯、镁和硼的浓度.根据 pH 值和氯电位的变化情况,选择性地取出少量对应固样,鉴定物相,直到溶液的 pH 值不再变化为止.

表 1 制备氯柱硼镁石的分析结果

No	化学组成(Wt%)				mol 比值			
	MgO	B ₂ O ₃	MgCl ₂	H ₂ O	MgO	B ₂ O ₃	MgCl ₂	H ₂ O
1	14.32	24.57	16.82	44.29	2.01	2.00	1.00	13.92
2	14.30	24.65	16.79	44.26	2.01	2.01	1.00	13.94
3	14.24	24.09	16.78	44.89	2.00	1.96	1.00	14.15

注:水量为差减计算值

3 化学分析和物相鉴定方法

用二苯偶氮碳酰肼—溴酚兰混合指示剂,以标准的Hg(NO₃)₂溶液滴定氯与电位法测 Cl⁻对照.用铬黑 T 作指示剂,标准的Na₂H₂Y溶液滴定镁.以甲基红和酚酞为双指示剂,加入甘露醇后用标准NaOH溶液滴定酸度,计算硼浓度.

固相鉴定:PE-683红外光谱仪,KBr压片;X-ray粉末衍射分析仪(日本MAX-3B Cu靶,Ni滤波,电压40KV,10℃/min);热分析仪(LCT-2,上海天平分析仪厂;PE-TGS-2,美国PE公司);偏光显微镜(西德 I P01-BK).

结果和讨论

1 不同量样品溶解实验结果

为了进行溶解转化过程研究,必须使样品溶解后有固相存在但量又不能太多,需作不同量样品加入同量溶剂(用300ml水)试验.结果表明,在20℃时,搅拌线速度226954cm/Sec. 14g 和 15g 样品溶解后,50 小时溶液中 Mg^{2+} 和 $B_2O(OH)_2^-$ 离子浓度相近,固相已转化为多水硼镁石,证明氯柱硼镁石在水中溶解过程发生了相变化.

2 搅拌速度对溶解速度的影响

实验条件是在20℃恒温下,将 14g 的 $2 \cdot 2 \cdot 1 \cdot 14$ 样品溶于300ml水中,进行三种不同转速试验,结果列于表 2. 从表 2 看出,在 30 分钟时 Mg^{2+} 与 Cl^- 浓度随搅拌速度增快而增大,达到溶解平衡和结晶平衡所需时间越短,也就是搅拌速度对溶解过程的影响是正效应,这是扩散控制溶解反应特点.即扩散速度常数与浓度差对晶体溶解起主要作用,应符合 Stumrn 的扩散理论,从动力学数据的处理结果证明了这点^[3].

3 溶解过程中的相转化

实验得出 10、20、30℃时氯柱硼镁石溶解过程中 pH 值及浓度随时间变化的 pH-t 和 C-t 曲线形状相似,以 40℃ 为例.

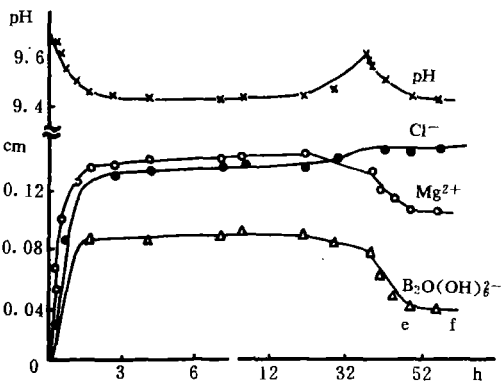


图 3 30℃时氯柱硼镁石溶解过程 pH-t, C-t 图

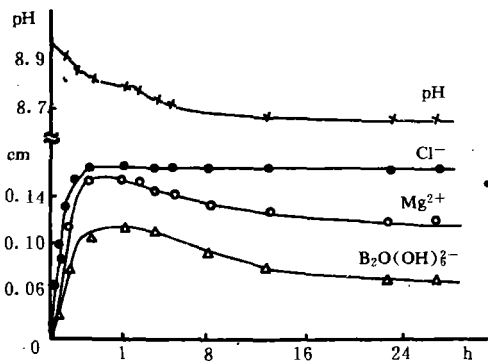


图 4 50℃时氯柱硼镁石溶解过程 pH-t, C-t 图

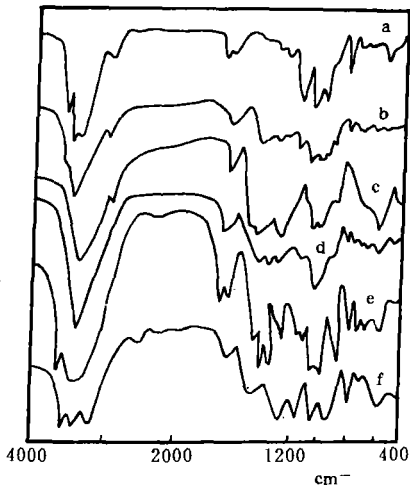


图 5 转化产物的红外光谱

实验数据列于表 3. 将 30、50℃ 结果绘于图 3 和图 4 中. 从图中可以看出整个过程分五个阶段: 即 1° 溶解段(曲线 AB), 2·2·1·14 进入溶液, 部分形成中间产物和 $\text{Mg}(\text{OH})_2$, 尚有 2·2·1·14 固体存在. 2° 溶解平衡段(曲线 BC) 固相为中间产物和 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 、2·2·1·14. 3° 结晶转化诱导段(曲线 CD). 4° 结晶段(曲线 DE), 少量中间产物, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 和转化形成晶体混合物. 5° 结晶平衡段(曲线 EF), 形成转化晶体和少量的 $\text{Mg}(\text{OH})_2$. (曲线各段列于表 5, 与图 3 中的 a、b、c、d、e 各段是相对应的), 40、50、60℃ 时该复盐的溶解转化与 10、20、30℃ 时的过程相似, 由于温度升高使它的溶解速度和量增加, 致使某些阶段不明显. 看不出溶解平衡段和结晶转化诱导段, 明显表现出溶解和结晶两个过程^[4].

溶解过程所取固相分析和鉴定结果表明, 所研究的含氯化镁硼酸盐复盐在水中发生了复杂的变化. 不同温度下转化最终产物的化学分析结果列于表 4 和表 5. 物相鉴定结果见图 5、6.

4 中间产物 $\text{MgO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

氯柱硼镁石溶解形成的液相中 Mg^{2+} 和 Cl^- 浓度的变化大, 硼的变化较小, 其关系不符合复盐分子式的关系: $[\text{Mg}^{2+}] = 3/2[\text{Cl}^-]$ 、 $[\text{B}_2\text{O}_3(\text{OH})_3^-] = [\text{Cl}^-]$, 这说明该复盐各组份的不同步溶解, 可将氯柱硼镁石的组成写成 $[2(\text{MgO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}) \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$, 若它先溶解 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 则可以预测中间产物为 $\text{MgO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (缩写为 1·1·4). 不同温度(20、30、40、50℃)时所得中间产物固相经处理, 化学分析结果列于表 6. 用 X-ray 粉末衍射分析和红外光谱分析都为无定形. 这个化合物早期文献有报道, 但存在有争议. 我们实验中确定该化合物存在无疑. 并认为在溶解过程中复盐的晶格被破坏, 硼酸盐的重排还未形成新的结构基团所致. 热分析图 7(A) 是 20℃ 时得中间产物的 DTA 曲线, 在曲线上有两个吸热峰和一个放热峰. 125℃ 的吸热峰是 $\text{MgO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 中水合物脱水, 405℃ 是 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 脱水, 695℃ 放热峰是晶体重排. 图 7(B) 是 40℃ 中间产物的 TG 曲线, 该样明显地有两个吸热过程, 第一个在 90—130℃ 之间是化合物脱水过程. 第二个在 300—420℃ 之间是 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 失水. 热分析和化学分析都表明中间产物中伴有 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 晶体, 而中间产物是含有结晶水的一种镁硼酸盐.

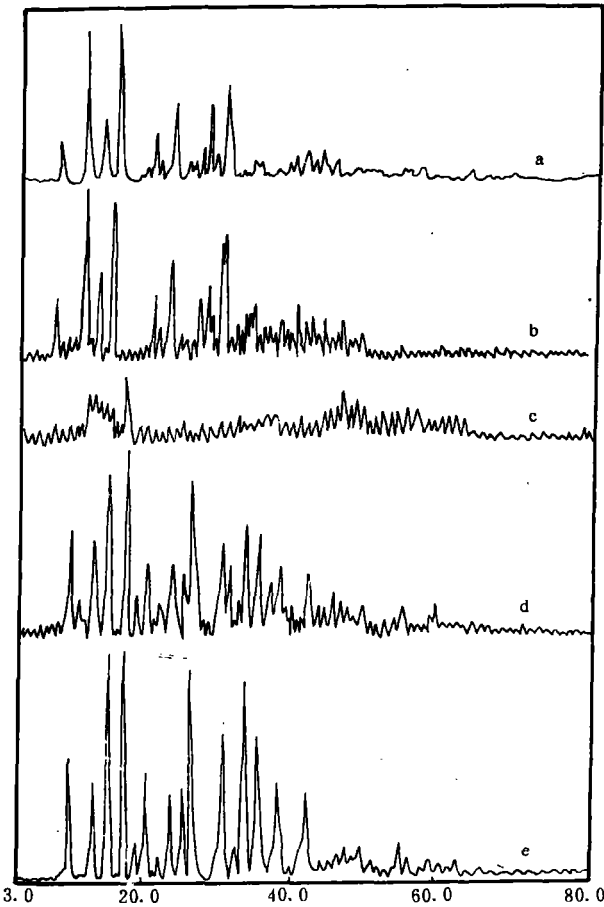


图 6 转化产物的 X-ray 粉末衍射图

表 2 不同搅拌速度对溶解的影响

溶解条件	搅拌线速度 (cm/sec)		
	84448	131950	226954
0.5 小时 $[Mg^{2+}]$	0.0664	0.1365	0.1393
0.5 小时 ρCl^- (mV)	-0.71	-0.54	-0.52
达到溶解平衡所需时间(小时)	34	10	9
达到结晶平衡所需时间(小时)	113	52	40

表 3 40℃下, 2·2·1·14 溶解转化动力学实验数据(搅速: 131950 (cm/sec))

No	t (hr)	pH	电导率 (S/cm) $\times 10^{-2}$	氯电位 (-mV)	离子浓度 (mol)			固 相
					Cl ⁻	Mg ²⁺	B ₂ O(OH) ₃ ⁻	
1	0.167	9.36	1.00	0.61	0.0606	0.0637	0.0450	
2	0.333	9.28	1.23	0.56	0.1030	0.0960	0.0540	
3	0.5	9.27	1.49	0.51	0.1173	0.1113	0.0704	2 : 2 : 1 : 14
4	1	9.22	1.84	0.48	0.1373	0.1355	0.0850	+1 : 1 : 4
5	1.5	9.18	1.93	0.47	0.1486	0.1417	0.0924	
6	2	—	—	—	0.1560	0.1475	0.0970	Mg(OH) ₂
7	3	9.13	2.09	0.47	0.1662	0.1538	0.1006	
8	6	9.12	2.18	0.47	0.1711	0.1607	0.1084	
9	13.5	9.12	2.14	0.47	0.1691	0.1616	0.1087	
10	23	9.11	2.13	0.47	0.1711	0.1628	0.1094	1 : 1 : 4
11	28	9.12	—	—	0.1715	0.1628	0.1094	+Mg(OH) ₂
12	37	9.13	—	—	0.1715	0.1628	0.1094	
13	47.5	9.13	—	—	0.1711	0.1610	0.1087	
14	53	9.15	—	—	0.1711	0.1579	0.1014	2 : 3 : 15 + 1 : 1 : 4
15	57	9.18	—	—	0.1696	0.1514	0.0918	+Mg(OH) ₂
16	68.5	9.09	—	—	0.1711	0.1257	0.0618	
17	77	9.06	—	—	0.1711	0.1197	0.0524	
18	84.5	9.05	—	—	0.1681	0.1168	0.0505	2 : 3 : 5 + Mg(OH) ₂
19	96	9.05	—	—	0.1711	0.1166	0.0500	
20	108	9.06	—	—	0.1711	0.1166	0.0504	

表 4 不同温度下, 最终转化产物的化学分析结果

温度(℃)	化学组成 (Wt%)				摩尔比值
	Mg(OH) ₂	MgO	B ₂ O ₃	H ₂ O	MgO : B ₂ O ₃ : H ₂ O
10	13.15	12.66	32.85	41.34	2 : 3 : 14.63
20	6.32	13.18	33.44	42.82	2 : 3 : 15.70
30	10.84	12.90	33.44	42.82	2 : 3 : 14.86
40	16.49	11.79	30.55	41.17	2 : 3 : 15.60
50	18.36	11.93	30.91	38.80	2 : 3 : 14.56
60	0	25.29	40.80	33.91	1 : 0.93 : 3

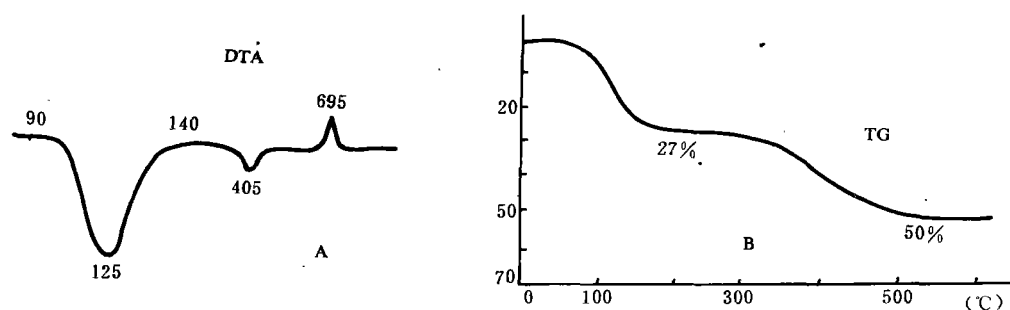


图 7 中间产物的 DTA 和 TG 曲线

表 5 溶解转化过程中各阶段存在的固相

溶解段	溶解平衡段	结晶转化诱导段	结晶段	结晶平衡段	
与 C-t 曲线 (30℃)对应段	AB	BC	CD	DE	EF
存 在 固 相	10℃	2 : 2 : 1 : 14	1 : 1 : 4 +	2 : 3 : 15 + 1 : 1 : 4	2 : 3 : 15 + Mg(OH) ₂
	20℃	+ 1 : 1 : 4 +	2 : 2 : 1 : 14 +	+ Mg(OH) ₂ +	
	30℃	Mg(OH) ₂	Mg(OH) ₂	2 : 2 : 1 : 14	
	40℃	2 : 2 : 1 : 14 + 1 : 1 : 4 + Mg(OH) ₂	1 : 1 : 4 + Mg(OH) ₂	2 : 3 : 15 + 1 : 1 : 14 + Mg(OH) ₂	2 : 3 : 15 + Mg(OH) ₂
	50℃	1 : 1 : 4 + 2 : 2 : 1 : 14 + Mg(OH) ₂	—	—	2 : 3 : 15 + Mg(OH) ₂
	60℃	1 : 1 : 4 + 2 : 2 : 1 : 14 + Mg(OH) ₂	—	—	1 : 1 : 3

表 6 不同温度下各中间产物的化学分析结果*

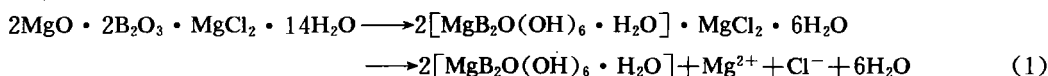
温度(℃)	化学组成(Wt%)				分子比
	Mg(OH) ₂	MgO	B ₂ O ₃	H ₂ O	MgO : B ₂ O ₃ : H ₂ O
20	13.82	18.58	32.10	35.50	1 : 1 : 4.28
30	23.02	16.50	28.60	31.88	1 : 1 : 4.13
40	31.00	14.63	25.30	29.07	1 : 1 : 4.45
50	36.40	13.39	23.12	17.09	1 : 1 : 4.53

* H₂O 的含量由差减法求得,故有一定偏差

5 溶解转化机理及转化产物

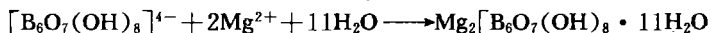
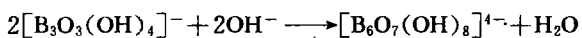
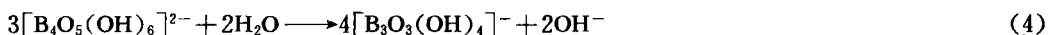
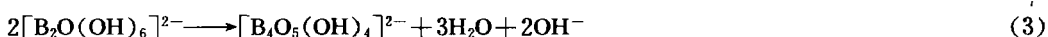
根据 pH-t 和 C-t 曲线和固相产物的物相鉴定提出溶解过程和结晶机理:

第一步,不同步溶解形成中间产物硼酸盐



第二步转化反应

中间产物会离解为 $[\text{B}_2\text{O}(\text{OH})_6]^{2-}$, 随着浓度增大,在温度较低时发生下述缩聚反应,形成多水硼镁石:



2MgO · 3B₂O₃ · 15H₂O 在 60℃ 时不易聚合, $[\text{B}_2\text{O}(\text{OH})_6]^{2-}$ 硼氧配离子直接与 Mg^{2+} 形成柱硼镁石 $[\text{B}_2\text{O}(\text{OH})_6]$.

实验结果 10-50℃ 转化产物是多水硼镁石 (2MgO · B₂O₃ · 15H₂O 简称 1 · 3 · 5). 60℃ 时转化产物是柱硼镁石 (MgO · B₂O₃ · 3H₂O 简称 1 · 1 · 3).

6 热力学函数的估算

6.1 溶解度 S 计算

根据 2 · 2 · 1 · 14 溶解特点,溶解一定时间后才转化.转化前是动力学上的稳定态,热力

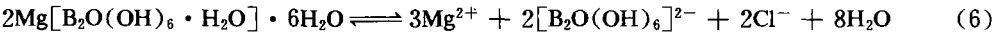
上的介稳态. 这种现象是某些硼酸盐所特有的, 可称之为“溶解介稳平衡”. 可用“溶解介稳平衡溶解度”的概念来描述这种溶解度关系.

用物料平衡计算下式, 用 $[\text{Cl}^-]$ 计算溶解度 S .

$$2 \times \frac{3S}{567.14} = C_{\text{Cl}^-} \times 0.3 \tag{5}$$

式中 567.14 是 $2 \cdot 2 \cdot 1 \cdot 14$ 的分子量; C_{Cl^-} 是溶液中 Cl^- 的浓度即 $[\text{Cl}^-]$; 0.3 是用 300ml 水溶样.

6.2 估算复盐的溶度积 K_{sp}



$$\begin{aligned} K_{\text{sp}} &= [\text{Mg}^{2+}]^3 \cdot [\text{B}_2\text{O}(\text{OH})_6]^{2-}]^2 \cdot [\text{Cl}^-]^2 \\ &= (3S)^3 \cdot (2S)^2 \cdot (2S)^2 = 432S^{(2+2+3)} = 432S^7 \end{aligned} \tag{7}$$

6.3 热力学函数的估算

由不同温度下的 K_{sp} , 按范特荷甫方程

$$\ln \frac{K_{\text{sp}_2}}{K_{\text{sp}_1}} = \frac{\Delta H_s}{R} \cdot \frac{T_2 - T_1}{T_1 \cdot T_2} \tag{8}$$

求算溶解热 ΔH_s , 再按下面公式算出吉布斯(Gibbs)自由能

$$\Delta G = -RT \cdot \ln K_p \tag{9}$$

求算出自由能 ΔG 后, 再由下式

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \tag{10}$$

算出溶解熵 ΔS .

在不同温度下算得的各种热力学函数列于表 7.

表 7 氯柱硼镁石的热力学参数

参 数	T(°C)			
	10	20	30	40
溶解度(g/l)	3.81	4.39	4.63	4.85
K_{sp}	1.20×10^{-4}	4.28×10^{-4}	6.96×10^{-4}	1.06×10^{-3}
$\Delta H_s(\text{kJ/mol})$	—	—	35.10	—
$\Delta G_s(\text{kJ/mol})$	21.25	18.90	18.32	17.83
$\Delta S_s(\text{J/K} \cdot \text{mol})$	—	55.29	55.38	55.18

此外, 我们还进行过 NaCl 对该复盐溶解的影响实验, 研究了 2M、3M NaCl 水溶液中 $2 \cdot 2 \cdot 1 \cdot 14$ 的溶解反应, 结果表明 NaCl 能加快该复盐的溶解速度. NaCl 浓度越大, 溶解越快, 但对转化反应有抑制作用.

综上所述, 我们从诸多研究中获得了一些新结果, 丰富了硼酸盐化学的内容, 同时揭示了氯柱硼镁石在稀水溶液是会转化为多水硼镁石和柱硼镁石, 为含硼盐卤中的硼酸盐沉积提供了依据.

参 考 文 献

1 高世扬等, 无机化学, 1988, 2(1): 40
2 高世扬等, 化学学报, 1990, 48(11): 1049
3 夏树屏等, 无机化学, 1993(排印中)

- 4 刘志宏,硕士生毕业论文,西宁:中国科学院青海盐湖研究所(1991.4)
- 5 夏树屏等,盐湖研究,1992,(1):20

Studies on the dissolution and phase transformation of chloropinnoite

Xia Shuping, Liu Zhihong and Gao Shiyang

(*Institute of Salt Lakes, Academia Sinica, Xining 810008*)

ABSTRACT

The processes of dissolution and phase transformation of chloropinnoite in water have been investigated. At the first period, the constituent of $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ is dissolved and then the intermediate product ($\text{MgO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) is produced. And at last, the inversion product is inderite ($2\text{MgO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$) at $10\text{--}50^\circ\text{C}$ and pinnoite ($\text{MgO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) at 60°C , respectively. All processes can be divided into five stages: dissolution, dissolution equilibrium, crystallization induction, crystallization and crystallization equilibrium. The reaction mechanism of the dissolution and transformation has been-proposed and discussed.

Keywords Phase transformation, Chloropinnoite, Mechanism of dissolution