

水合硼酸盐的热分析研究

杨青 夏树屏 李青凤 余世英

(中国科学院青海盐湖研究所, 西宁, 810008)

摘要 采用 PE-TGS₂ 热重分析仪, 对三种硼酸盐进行了 TG-DTG 曲线的测定, 调节不同称样量和灵敏度, 获得硼砂和四硼酸锂的细微脱水变化。

关键词 热分析 硼砂 四硼酸锂

水合硼酸盐晶体中具有 B-O 键, 而硼原子又具有三配位和四配位不同配位数, 可形成含三角形和四面体单一和混合的多种类型结构。李军^[1]论文综述中对各种硼酸盐的不同硼氧多聚基团结构单元示意图表明: 诸多结构单元中含有 B-O-H。人们用现代物理化学方法如 X-ray 粉末衍射分析法、红外光谱法、激光拉曼光谱法、核磁共振法等对固体水合硼酸盐研究, 提供了结构表征。四元衍射分析法可直接确定空间结构和键长、原子分布等, 但有不少的硼酸盐难以获得单晶, 因而各种物化图谱对表征基团特征是十分有益的。李军等^[2]采取 FT-IR 和激光拉曼光谱研究了不同结构类型的 27 种水合硼酸盐, 提供了硼氧基团的结构表征和归宿。

采用热分析方法: DTA、DSC、TG 和 DTG 各种热分析曲线研究结晶水和结构中的基团-OH 的区别, 有时可以反应结构引起的细微差别, 辅助对结构的认识。但是许多硼酸盐水合物的 TG 曲线多为连续脱水过程, 而 DTG 又只有一个峰难以获得脱水机理。关于硼砂 ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)、四硼酸锂水合盐 ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) 和氯柱硼镁石 ($2\text{MgO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$) 的热行为研究不多, 仅见到硼砂 DTA 曲线和恒温热脱水曲线^[3], 硼酸锂水合盐^[4]和氯柱硼镁石^[5]的 DTA 和 TG 热分析曲线。我们在 PE-TGS₂ 热重分析仪上对这三种硼酸盐水合物进行了不同重量、不同加热速率和不同灵敏度下的实验, 获得明显有多个峰的 DTG 曲线, 表明脱水过程有细微变化(未见文献报导), 根据 TG 失重曲线中重量变化, 为热脱水机理提供了新的实验依据并对结果进行了讨论。

实验部分

1. 样品

硼砂: 采用分析纯样品 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, 在含饱和的蔗糖-盐水溶液的干燥器中进行结晶水平衡, 获得符合分子式量的 10 分子水的硼砂, 可作为基准样品使用。

硼酸锂三水盐: 从 $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$ 体系 20℃ 的溶液中合成样品 SF, 化学分析结果为 $\text{Li}_2\text{O} : 2\text{B}_2\text{O}_3 : 3\text{H}_2\text{O} = 1.00 : 2.04 : 3.22$, X-ray 粉晶和红外光谱图与文献一致, 鉴定为 $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 。

氯柱硼镁石: 采用陈学安等人^[5]合成方法和鉴定方法, 试样符合化学式

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

2. 实验方法

2.1 采用法国 Setaram TG/DTG 92-16 型热分析仪进行氟柱硼镁石、四硼酸锂和硼砂的 DT/DTG 曲线测定,实验条件:样品称量约 3mg 和 17mg,升温速率 $10^\circ\text{C}/\text{分}$, N_2 气氛。

2.2 采用 PE-TGS₂ 热分析仪,实验条件:样品重 5-9mg(对晶体比重大的试样大于 5mg,比重小的试样约 3mg 较为适合),升温速率 5、10、 $20^\circ\text{C}/\text{分}$,灵敏度改变, N_2 气氛,未加热样品和加热失重后的样品在电子感应天平上称重核对失重率。

3. 温度校正:用磁性合金的磁居里点温度(Alumel 163°C , Nickel 354°C , Nicosal 438°C , Perkalloy 596°C)对 uu-1 自动控制显示温度和热偶温度进行校正。

结果和讨论

1. 硼砂的结构和脱水

天然硼酸盐矿物中硼砂、贫水硼砂和三水硼砂是属于含有相同结构基团的不同水合数目的水合硼氧酸钠盐,它们的阴离子基团 $[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_2]^-$ 中是两个 $[\text{BO}_3\text{OH}]^-$ 四面体和两个 $[\text{BO}_2\text{OH}]^-$ 三角形共同角顶相联,通过氢氧二氢键与 $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_6$ 八面体共棱^[3]。由晶体结构确定硼砂(Borax)的结构式为 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$,贫水硼矿(kernite)的结构式为 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$,三方硼砂(Tincalconite)的结构式为 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 。从它们的结构式可以看出这三种硼酸盐中既含有结晶水又含有结构水,结晶水和结构水在热脱水所需能级是不同的。前者所需的温度较低,后者所需温度要高些,热分析方法是研究其区别的一种手段。

文献中^[3]报导硼砂在 $73-82^\circ\text{C}$ 和 137°C 两个吸热效应与脱水有关,约 600°C 时有熔融,它的 DTA 和恒温热失重曲线如图 1(a、b)所示,贫水硼砂在 $110-190^\circ\text{C}$ 有一个吸热峰而三方硼砂在 109°C 和 545°C 有两个热效应。

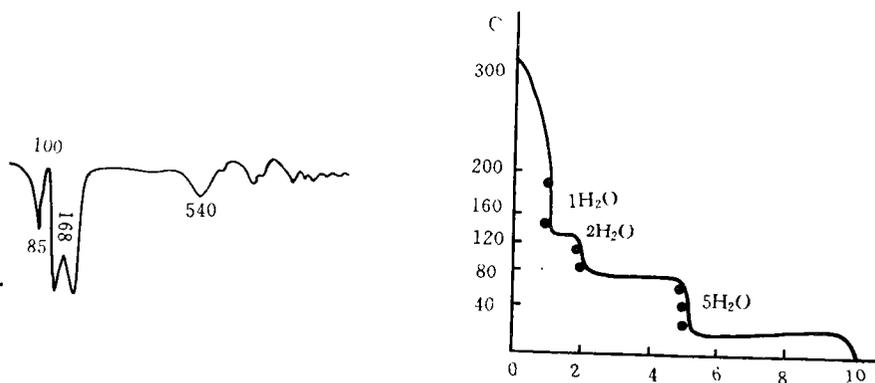


图 1 硼砂的差热曲线(a)和脱水曲线(b)

我们用 PE-TGS₂ 热分析仪测定硼砂($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$)的脱水温度从 $20-540^\circ\text{C}$, TG 曲线只有一个吸热平台,DTG 曲线上发现三个不同脱水速度和不同样品重量的 DTG 曲线有较大差别,以 $10^\circ\text{C}/\text{分}$ 加热速率进行脱水灵敏度较高的条件下记录的 TG 曲线无明显拐点,在样品少于 5mg 会出现 TG 曲线只有一个大包峰,而 DTG 曲线出现不同的峰。从硼砂的结构分析来看,该样品中八个结晶水能级相差不大,脱失硼氧基中的结构水能级也差别不

多,在样品 7—9mg 时,需要的热量的差异能分辨出来。再辅助记录灵敏度的变化有 9—10 个峰值,如图 2,并有重现性,结果列于表 1。

表 1 硼砂 DTG 结果

No.	日期	样重 mg	最终 温度 (°C)	失重%	峰值温度 °C									备注
					1	2	3	4	5	6	7	8	9	
1	95.9.25	6.54	540	47.71	87	95	109	111	114	118	125	131	138	新热偶(uu-1) 校正
					92	100	114	115	119	121	130	136	142	
2	95.8.2	7.08	540	47.50	102	109	115	122	125	128	131	136	旧热偶(uu-1)	
3	95.9.21	19.28	440	45.40	84.7 110.9									

注: No. 1, No. 2, PE-TGS₂ 仪器实验结果, No. 3 法国 Setaram92-16 热分析仪。

2. 四硼酸锂的热脱水

四硼酸锂 $\text{Li}_2\text{B}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

在 423°C 加热后热失重率为 25% (理论脱失 3 分子水失重率 24.19%), 实际失重率比理论值偏高是由于溶剂吸附, 差减分析所得水的摩尔数大于 3。从 TG 曲线上看有不明显的三段脱水, 第一段为 7.0%, 第二段为 19.5%, 第三段为 25%。DTG 上有三个峰, 中间有一个分叉峰, 相应为 245°C、286°C、301°C、353°C, 表明 4 个热效应, 第二个分叉峰是有半分子脱水, 总体看是分别脱去一分子水, 二分子水和三分子水。从它的结构式看出脱第一个分子水是结晶水, 而脱第二个、三个水分子属于结构水, DTG 曲线(图 4、图 5)上看出结构水的脱失所需热量有明显差别, 这与锂离子

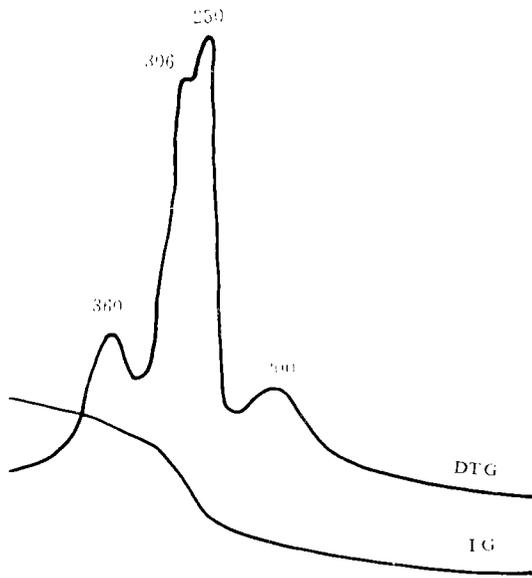


图 2 硼砂的 TG 和 DTG 曲线

子水合强有关。图 4 是 Setaram 仪器上测定结果, 图 5 是 PE-TGS₂ 上测定结果。

硼砂和四硼酸锂都含有 $[\text{B}_4\text{O}_3(\text{OH})_1]^{2-}$ 单元结构, 它们的单元结构如图 6 所示, 脱结构水是将 $-\text{B}-\text{OH}$ 上的 $-\text{OH}$ 缩水脱失。

硼砂和四硼酸锂所含结构单元 $[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_1]^{2-}$ 相同(如图 6), 脱水时 DTG 的峰值温度相差却有 150°C 以上, 它们的区别仅是阳离子不同。硼砂中含钠离子而四硼酸锂中含锂离子, 由于锂离子水合能力远大于钠离子, 亲和能 Na^+ 小于 Li^+ 的原因致使脱水所需能量不同。

3. 氯柱硼镁石的热脱水

高世扬等人^[5]已公布了氯柱硼镁石的综合热分析 DTA、DSC、TG 和 DTG 曲线, 我们又在调试好的 PE-TGS₂ 仪器上进行了不同加速热率和不同重量的 TG、DTA 曲线, 结果相同(图 7), 由图 7 可以看出, TG 曲线上没有转折点, DTG 也没有分叉峰。这表明氯柱硼镁石的各个结

晶水和结构水所需能级相近。

注：汪海东同志提供 Setaram 热分析图谱，房毅卓参加 PE-TGS₂ 工作。

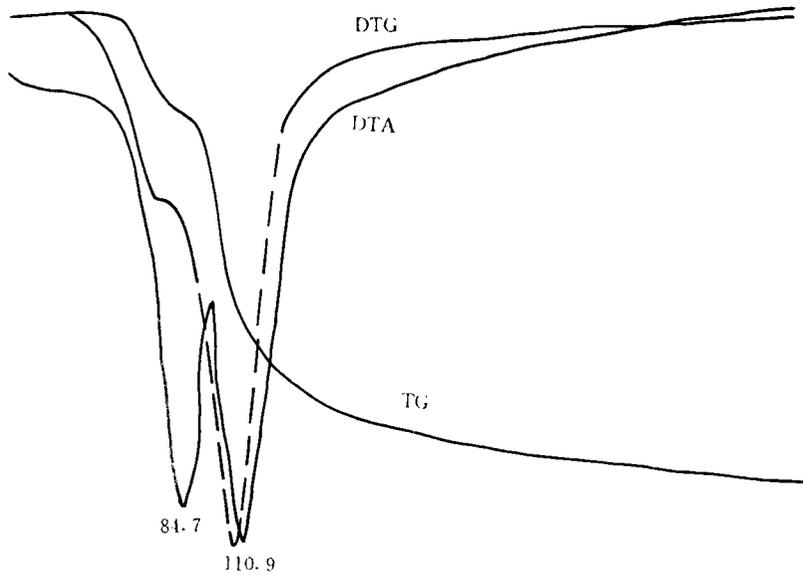


图3 硼砂热分析曲线(法国 Setaram 热分析仪)

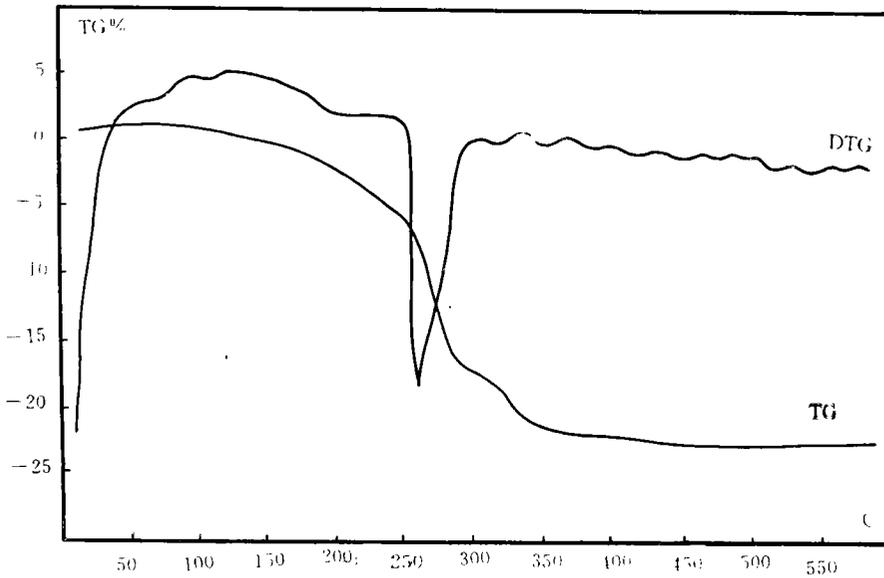


图4 $\text{LiO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 的 TG 和 DTG 曲线(Setaram 分析仪)

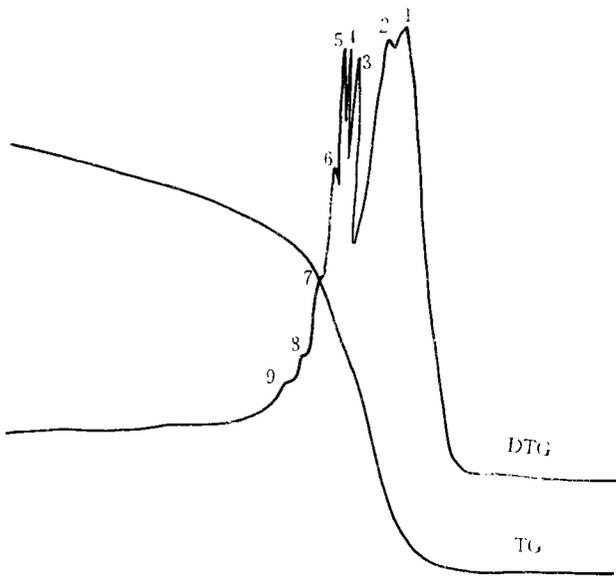


图5 $\text{LiO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 的 TG 和 DTG 曲线(PE 公司分析仪)

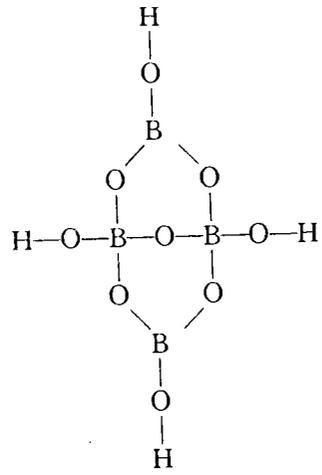


图6 $[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4]^{2-}$ 单元结构

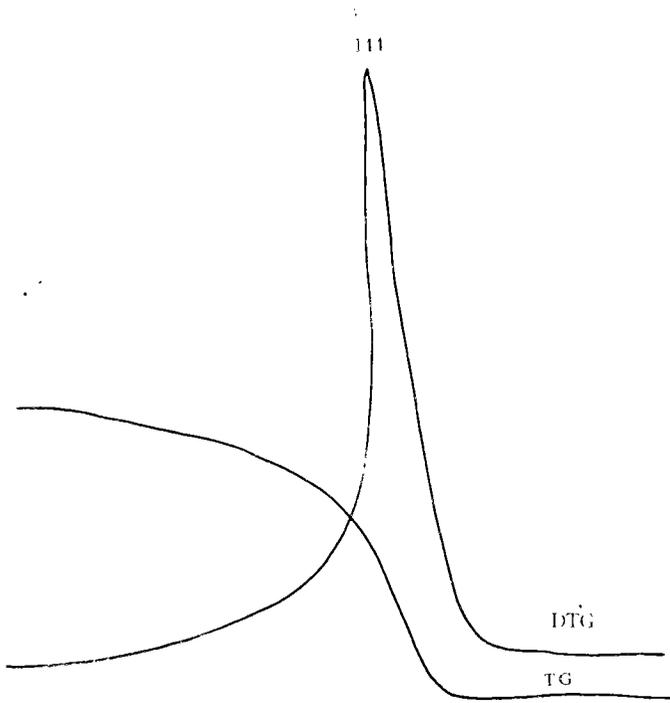


图7 $2\text{MgO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ 的 TG 和 DTG 曲线

参 考 文 献

- [1] 李 军,水合硼酸盐化学,P2-9,博士学位论文,中国科学院盐湖研究所,西宁,1994年9月
- [2] Li Jun,Xia Shuping and Gao Shiyang Spectrochimica Acta,Vol. 51A, No4,519-532,(1995)
- [3] 谢先德,查福德,硼酸盐矿物物理学,地震出版社,1993,3-7
- [4] 姚占力,高世扬,朱丽霞, $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$ 体系 20℃热力学非平衡关系,物理化学学报(1995)
- [5] 高世扬,陈学安,夏树屏,化学学报,48.1049-1056(1990)

Thermal Analysis of Hydrated Borates

YangQing Xia Shuping Li Qingfeng Yu Shiyong

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

Abstract

Measurements of TG-DTG curves are performed for three kinds of borates using a PE-TGS2 thermalgravimetric analysis apparatus. Detailed information for the dehydration of Borax and Lithium Tetraborate is obtained by varying the amounts of samples and the sensitivity of apparatus.

Keywords Thermal analysis Borax lithium tetraborate