

三元体系 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{-NaHCO}_3\text{-H}_2\text{O}$ 和 $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-NaBO}_2\text{-H}_2\text{O}$ 等温溶解度研究

杨 琴, 李 君, 李恒欣, 张逢星*

(西北大学化学系陕西省物理无机化学重点实验室, 陕西 西安 710069)

摘要: 作为研究四元体系 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-NaHCO}_3\text{-NaBO}_2\text{-H}_2\text{O}$ 的开端, 测定了三元体系 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{-NaHCO}_3\text{-H}_2\text{O}$ 和 $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-NaBO}_2\text{-H}_2\text{O}$ 在 0°C 、 15°C 、 45°C 时的溶解度, 绘制了相应的组成-性质图。两个三元体系的溶度图在研究温度范围内均属于低共饱型, 平衡固相为组分化合物或其水合物。

关键词: 溶度图; 相平衡; 三元体系; 硼砂; 碳酸氢钠; 偏硼酸钠

中图分类号: O642.42

文献标识码: A

文章编号: 1008-858X(2001)04-0024-06

西藏扎布耶盐湖及有关含硼碱湖的组成可以概括为 $\text{Li, Na, K} // \text{Cl, SO}_4, \text{CO}_3, \text{B}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$ 复杂多组分体系^[1]。其中, 由于发生反应: $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + 2\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} = 2\text{NaHCO}_3 + 4\text{NaBO}_2$, 使得该体系更复杂起来。因此, 研究这一反应, 尤其是从相平衡探讨该反应热力学, 对此类体系关系和盐湖矿床成因揭示有重要的理论意义和实际价值。为此, 我们设计四元体系 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-NaHCO}_3\text{-NaBO}_2\text{-H}_2\text{O}$ 在 $0^\circ\text{C} \sim 45^\circ\text{C}$ 时的等温和多温溶解度图, 用于研究此反应并揭示含硼碱湖天然碱($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)的成因。由于该四元体系的边界三元体系 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{-NaHCO}_3\text{-H}_2\text{O}$ 和 $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-NaBO}_2\text{-H}_2\text{O}$ 尚缺乏我们研究四元体系等温截面需要的 0°C 、 15°C 、和 45°C 的等温溶解度数据, 作为研究四元体系 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-NaHCO}_3\text{-NaBO}_2\text{-H}_2\text{O}$ 多温相平衡的基础, 我们先就这2个三元体系进行 0°C 、 15°C 和 45°C 的等温溶解度研究。

1 实验部分

1.1 试剂

$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (A. R)、无水 Na_2CO_3 (A. R)、 NaHCO_3 (A. R), 西安化学试剂厂产品。
 $\text{NaBO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (A. R), 上海试剂二厂产品。

1.2 实验仪器

恒温槽(自制), 温度涨落 $\pm 0.05^\circ\text{C}$; WZS一型阿贝折光仪(上海光学仪器厂)。

1.3 复体配制、平衡检验和取样

三元体系采用合成复体法配样, 封于带橡皮塞的玻璃管中, 置于自制旋转式恒温槽内(0°C 以上)或盛有冰水的杜瓦瓶中(0°C)搅拌均匀。用阿贝折光仪隔天取样测定折光率, 根据折光率值来判断样品是否平衡。实验表明在不同温度, 体系一般需要5~10天到达平衡, 平衡后静置2天后进行取样。同时用阿贝折光仪测饱和溶液的折光率, 化学分析方法确定液相和湿渣组成。三元体系平衡固相用Schreinemakers法^[2]确定, 也用偏光显微镜鉴定固相。

收稿日期: 2000-07-24

* 通信联系人: 西北大学化学系, 中国西安太白北路229号

1.4 分析方法

B_2O_3 采用甘露醇法^[3]、 Na_2O 用标准酸溶液滴定确定^[4]。实验证明,分析方法无干扰现象。

2 结果与讨论

2.1 三元体系 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{-NaHCO}_3\text{-H}_2\text{O}$ 0°C、15°C及45°C时的溶解度

三元体系 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{-NaHCO}_3\text{-H}_2\text{O}$ 在0°C、15°C及45°C时的溶解度数据列在表1中,据此数据绘成溶解度图和折光率一组成图于图1~3。

表1 三元体系 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{-NaHCO}_3\text{-H}_2\text{O}$ 等温溶解度数据表
Table 1 The isothermal solubility data of ternary system $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{-NaHCO}_3\text{-H}_2\text{O}$

<i>t</i> /°C	No	液相组成(g/100g)			湿渣组成(g/100g)			平衡固相组成
		$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$	NaHCO_3	H_2O	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$	NaHCO_3	H_2O	
0	1	1.18	0.00	98.82	33.67	0.00	66.33	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
	2	1.00	2.99	96.01	31.62	1.02	67.36	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
	3	0.98	6.00	93.02	26.48	3.01	70.51	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O} + \text{NaHCO}_3$
	4	0.98	6.00	93.02	24.82	9.08	66.10	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O} + \text{NaHCO}_3$
	5	0.98	6.00	93.02	20.57	20.91	58.52	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O} + \text{NaHCO}_3$
	6	0.98	6.00	93.02	9.99	33.94	43.93	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O} + \text{NaHCO}_3$
	7	0.98	6.00	93.02	5.78	40.08	54.14	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O} + \text{NaHCO}_3$
	8	0.98	6.00	93.02	0.99	41.97	57.04	NaHCO_3
	9	0.00	6.51	93.49	0.00	46.44	53.56	NaHCO_3
15	1	2.02	0.00	49.49				$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
	2	1.98	3.02	48.72	17.02	2.01	80.97	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
	3	1.82	7.01	47.69	16.32	5.02	78.66	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
	4	1.63	9.41	47.08	18.62	6.48	74.90	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
	5	1.63	9.41	47.08	16.11	14.03	69.81	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O} + \text{NaHCO}_3$
	6	1.63	9.41	47.08	0.18	22.82	71.00	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O} + \text{NaHCO}_3$
	7	1.63	9.41	47.08	1.01	37.64	61.35	NaHCO_3
	8	0.88	8.69	47.49	0.52	35.84	63.64	NaHCO_3
	9	0.00	8.32	47.83				NaHCO_3
45	1	7.14	0.0	92.86				$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
	2	6.50	5.01	8.49	20.98	3.92	75.10	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
	3	6.23	8.64	85.13	21.12	6.01	72.87	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
	4	6.40	10.78	82.55	18.01	8.45	73.54	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O} + \text{NaHCO}_3$
	5	6.17	11.35	82.48	16.82	13.00	70.18	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O} + \text{NaHCO}_3$
	6	6.37	11.00	82.63	11.00	21.02	67.98	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O} + \text{NaHCO}_3$
	7	6.65	11.08	82.27	5.02	34.02	60.96	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O} + \text{NaHCO}_3$
	8	4.66	11.28	84.06	3.81	37.11	59.08	NaHCO_3
	9	3.50	11.45	85.05	2.98	33.42	63.60	NaHCO_3
	10	0.00	12.30	87.70				NaHCO_3

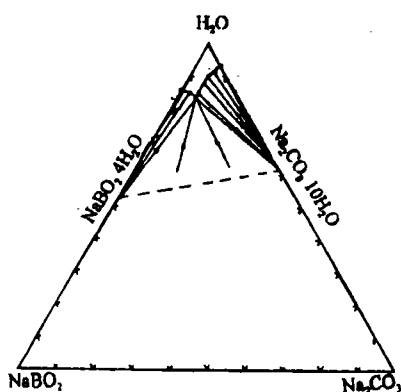


图1 体系 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{-NaHCO}_3\text{-H}_2\text{O}$ 在 0°C 时的溶解度图

Fig. 1 Solubility diagram of $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{-NaHCO}_3\text{-H}_2\text{O}$ (0°C)

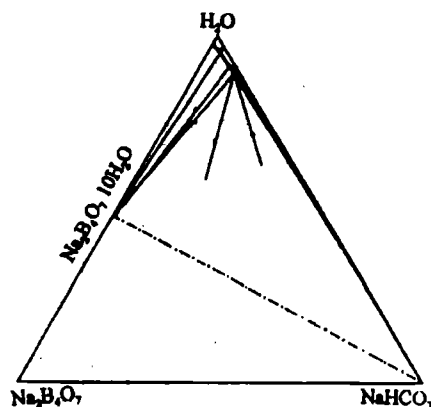
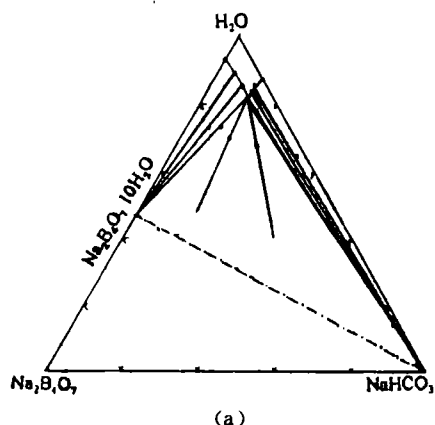
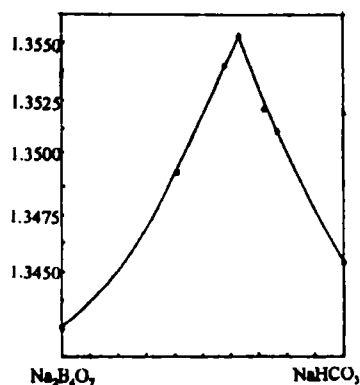


图2 体系 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{-NaHCO}_3\text{-H}_2\text{O}$ 在 15°C 时的溶解度图

Fig. 2 Solubility diagram of $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{-NaHCO}_3\text{-H}_2\text{O}$ (15°C)



(a)



(b)

图3 体系 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{-NaHCO}_3\text{-H}_2\text{O}$ 在 45°C 时的溶解度图(a)和折光率图(b)

Fig. 1 Solubility diagram (a) and refractive-index diagram (b) of $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{-NaHCO}_3\text{-H}_2\text{O}$ (45°C)

从图1~3可以看出,体系 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{-NaHCO}_3\text{-H}_2\text{O}$ 在 0°C 、 15°C 、 45°C 时均属简单共饱型体系,溶解度曲线有两支,分别对应平衡固相为 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 和 NaHCO_3 ,其相应双饱析出的饱和溶液组成($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7\%$ mass, $\text{NaHCO}_3\%$ mass)依次成为:0.98, 6.00(0°C); 1.63, 9.41(15°C); 6.40, 11.05(45°C)。相应该体系的饱和溶液折光率一组成图(45°C)也具有与溶度曲线变化相一致的特点。

就等温截面图而言, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 均比 NaHCO_3 的单饱区大。随温度升高, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot$

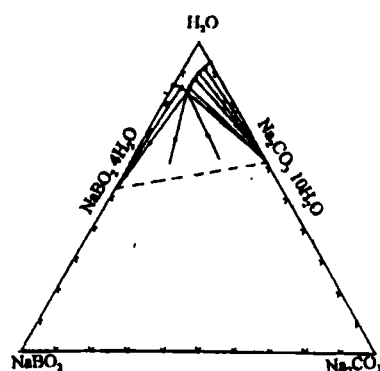
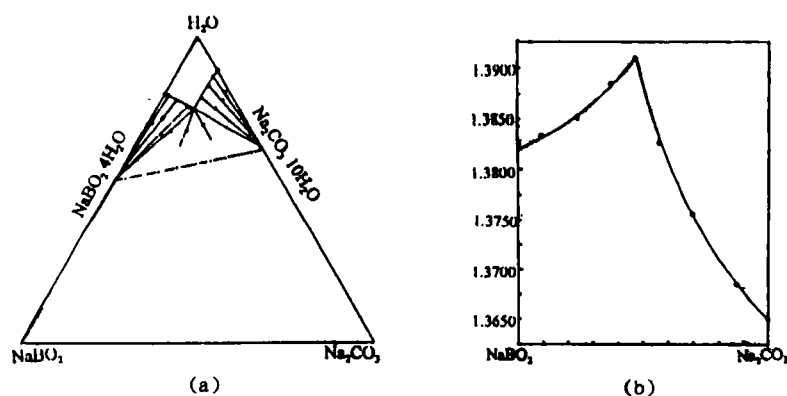
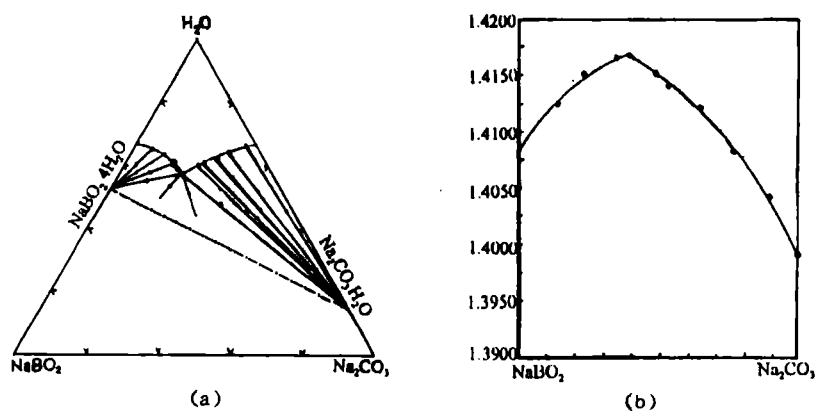
$10\text{H}_2\text{O}$ 和 NaHCO_3 相应溶解度线都向组分图底边下压,但 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 比 NaHCO_3 有较大幅度的溶解度线下移趋势,这与 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 的溶解度随温度的增加显著相一致。

2.2 三元体系 $\text{NaBO}_2\text{-NaCO}_3\text{-H}_2\text{O}$ 0°C 、 15°C 及 45°C 时的等温溶解度

三元体系 $\text{NaBO}_2\text{-NaCO}_3\text{-H}_2\text{O}$ 0°C 、 15°C 、 45°C 时的溶解度和饱和溶液折光性质测定结果,列在表2中,绘制出相应的溶解度图和饱和溶解液折光率一组成图如图3~6。

表2 三元体系 $\text{NaBO}_2\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-H}_2\text{O}$ 等温溶解度数据表Table 2 The isothermal solubility data of ternary system $\text{NaBO}_2\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-H}_2\text{O}$

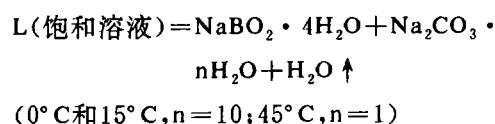
$t/^{\circ}\text{C}$	No	液相组成(g/100g)			湿渣组成(g/100g)			平衡固相组成
		NaBO_2	Na_2CO_3	H_2O	NaBO_2	Na_2CO_3	H_2O	
0	1	14.16	0.00	85.84	34.67	0.00	65.33	$\text{NaBO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
	2	13.32	2.83	83.85	28.00	1.51	70.49	$\text{NaBO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
	3	12.57	4.51	83.92	30.16	2.62	67.02	$\text{NaBO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
	4	12.57	4.51	83.92	23.26	9.48	67.26	$\text{NaBO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
	5	12.57	4.51	83.92	12.99	17.88	69.13	$\text{NaBO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
	6	12.57	4.51	83.92	7.24	18.72	74.04	$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
	7	11.70	4.62	83.68	5.11	12.20	82.69	$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
	8	10.06	4.93	85.01	5.08	20.07	74.85	$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
	9	7.82	5.23	86.95	3.22	23.31	73.47	$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
	10	5.47	5.38	89.15	2.49	23.26	74.25	$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
	11	2.88	6.29	90.83	1.34	21.48	77.18	$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
	12	0.00	6.40	93.60	0.00	27.51	72.49	$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
15	1	18.38	0.00	81.62				$\text{NaBO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
	2	17.60	1.58	80.82	26.22	1.98	71.80	$\text{NaBO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
	3	16.02	5.00	78.98	23.18	3.88	72.94	$\text{NaBO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
	4	14.08	8.72	77.20	25.98	6.22	67.80	$\text{NaBO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
	5	13.20	11.28	75.52	23.31	8.78	67.91	$\text{NaBO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
	6	13.25	11.58	75.17	18.72	12.31	68.97	$\text{NaBO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
	7	13.23	11.43	75.34	13.11	16.01	70.88	$\text{NaBO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
	8	13.23	11.43	75.34	9.33	23.92	66.75	$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
	9	8.68	10.88	80.44	6.2	16.43	76.66	$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
	10	5.02	10.98	84.00	3.42	17.82	78.76	$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
	11	2.21	11.62	87.17	1.82	16.21	81.97	$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
	12	0.00	10.82	89.18				$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
45	1	32.05		67.95				$\text{NaBO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
	2	29.50	4.82	65.68	36.10	3.20	60.70	$\text{NaBO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
	3	27.10	8.94	63.96	37.38	4.65	57.97	$\text{NaBO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
	4	25.32	13.82	60.86	33.86	7.64	58.50	$\text{NaBO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
	5	24.80	16.58	58.62	35.92	9.10	54.98	$\text{NaBO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$
	6	24.68	16.58	58.27	30.01	16.04	53.95	$\text{NaBO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$
	7	24.98	16.58	58.27	26.11	23.24	50.65	$\text{NaBO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$
	8	24.98	16.58	58.27	19.21	32.04	51.25	$\text{NaBO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$
	9	19.21	20.04	60.75	13.21	41.42	45.37	$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$
	10	17.24	20.98	61.78	10.88	45.21	43.91	$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$
	11	12.88	23.45	63.67	8.24	44.88	46.88	$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$
	12	8.23	27.00	64.77	6.11	41.44	52.45	$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$
	13	3.64	30.62	65.74	2.11	51.98	45.91	$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$

图4 体系 NaBO_2 - Na_2CO_3 - H_2O 在 0°C 时的溶解度图Fig. 4 Solubility diagram of NaBO_2 - Na_2CO_3 - H_2O (0°C)图5 体系 NaBO_2 - Na_2CO_3 - H_2O 在 15°C 时的溶解度图(a)和折光率图(b)Fig. 5 Solubility diagram (a) and refractive-index diagram (b) of NaBO_2 - Na_2CO_3 - H_2O (15°C)图6 体系 NaBO_2 - Na_2CO_3 - H_2O 在 45°C 时的溶解度图(a)和折光率图(b)Fig. 6 Solubility diagram (a) and refractive-index diagram (b) of NaBO_2 - Na_2CO_3 - H_2O (45°C)

由图4~6可见,该三元体系在 0°C 、 15°C 及 45°C 时亦属于简单共饱型体系,溶解度曲线有

两支,偏硼酸盐一支在 $0^\circ\text{C}\sim 45^\circ\text{C}$ 范围内平衡固相始终是水合盐 $\text{NaBO}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$,但另一组分

在 0°C 和 15°C 对应固相 $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 的单饱和析出,在 45°C 时则对应固相 $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的单饱和析出。两支曲线交汇点对应2个固相的双饱和析出,其组成(NaBO_2 , Na_2CO_3 % mass) 在 0°C 、 15°C 及 45°C 时依次为: 12.57, 4.51; 11.43, 13.23; 24.88, 16.58。其相反应可表示为:



参考文献:

- [1] 郑喜玉,唐渊,等. 西藏盐湖[M]. 北京:科学出版社, 1988.
- [2] 陈运生,等. 物理化学分析[M]. 北京:高等教育出版社出版,1987.
- [3] A. 克山,成思危. 硼酸盐在水溶液中的合成及其研究[M]. 北京:科学出版社,1962. 52-53
- [4] 武汉大学. 分析化学实验[M]. 第三版. 北京:高等教育出版社出版,1994.

Study on the Isothermal Solubility for the Ternary System

$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{-NaHCO}_3\text{-H}_2\text{O}$ and $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-NaBO}_2\text{-H}_2\text{O}$

YANG Qin ,LI Jun ,LI Heng-xin ,ZHANG Feng-xing

(Department of Chemistry, Northwest University, Xi'an 710069, China)

Abstract: In order to study on the quaternary system $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-NaHCO}_3\text{-NaBO}_2\text{-H}_2\text{O}$, for its boundary System $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{-NaHCO}_3\text{-H}_2\text{O}$ and $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-NaBO}_2\text{-H}_2\text{O}$, we determined solubilities and refractive index in these two system at 0°C 、 15°C and 45°C . These two system are simple eutonic type.

Key words: solubility diagram; ternary system; sodium borate; sodium cobornate