

研究简报

四元体系 $\text{Li}_2\text{O}-\text{MgO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$ 在 40°C 时 溶解度的研究*

郭志箴 陈佩珩 陈运生

(西北大学化学系, 西安)

我国柴达木盐湖近期研究表明: 新类型盐湖卤水可以近似地看作是天然的 (Li) 、 Na^+ 、 K^+ 、 $\text{Mg}^{2+}\text{Cl}^-$ 、 SO_4^{2-} 、 $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}-\text{H}_2\text{O}$ 的多元水盐体系。新类型硼酸盐卤水经日晒蒸发析盐后, 得到的氯化镁饱和卤水中钠和钾的含量甚少, 可以被看作是 Li^+ 、 Mg^{2+} 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}-\text{H}_2\text{O}$ 五元水盐体系。研究它, 不仅可以丰富水盐溶液化学、锂盐化学和硼酸盐化学, 而且还可以为开发盐湖资源和卤水的综合利用提供有益的相图依据。 $\text{Li}_2\text{O}-\text{MgO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$ 四元体系就是该体系的一部分。在构成四元体系的三个三元体系中 $\text{MgO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$ ⁽¹⁾ 在 25°C 、 35°C 、 45°C 、 70°C 、 83°C ; $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$ ^(2,3) 在 10°C 、 20°C 、 30°C 、 40°C 、 60°C 、 80°C 、 100°C 时的溶度均已报导, 而 $\text{Li}_2\text{O}-\text{MgO}-\text{H}_2\text{O}$ 体系尚未见报导。我们测定了 $\text{MgO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Li}_2\text{O}-\text{MgO}-\text{H}_2\text{O}$ 并重复测定了 $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$ 体系在 40°C 时的几个三相无变点 e_2 、 e_4 、 e_6 、 e_8 和 e_1 、 e_3 、 e_5 、 e_7 , 完成了 $\text{Li}_2\text{O}-\text{MgO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$ 四元体系在 40°C 时的溶解度的测定。

实 验 部 分

试剂: MgO A.R. 北京化工厂
 H_3BO_3 A.R. 西安化学试剂厂
 $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 西安化学试剂厂
 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ A.R. 北京化工厂
 $\text{LiBO}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 西安化学试剂厂

仪器: 天平、砝码、温度计、容量仪器均经校正, 偏光显微镜 Polmi A. 恒温槽温度涨落不大于 $\pm 0.05^\circ\text{C}$

分析方法: 硼采用甘露醇法⁽⁴⁾、锂、镁在强碱性溶液中进行分离后, 镁用 EDTA 配位滴定, 锂用高碘酸钾容量法, 固相用偏光镜检定。^(5,6)

四元体系的配样系采用单变法, 例如: 以 $\text{MgO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$ 三元体系中的一个三相无变点为基础, 向其中逐次加入第四种组份, 直至在偏光镜下观察到第三种固相出现为止, 如此即可配出一条单变线上一系列试样。其它单变线上的试样配法同此。将试样置于 40°C 的

本文于1985年2月18日收到。

中国科学院科学基金资助课题。

* 杨霖、陈菊香、梁文忠、张斌昌、王方修、陈忠参加了部分实验工作。

表 1 四元体系 $\text{Li}_2\text{O}-\text{MgO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$ 在 40°C 时的溶度
Table 1 Solubility in the system $\text{Li}_2\text{O}-\text{MgO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$ at 40°C

NO.	液相组成 liquid-phase composition							B_2O_3 $\text{B}_2\text{O}_3+\text{Li}_2\text{O}$	平衡固相 equilibrium solid-phase
	wt%			mol/($\text{MgO} + \text{Li}_2\text{O} + \text{B}_2\text{O}_3$ $=100\text{mol}$)					
	MgO	Li_2O	B_2O_3	MgO	Li_2O	B_2O_3	$\text{H}_2\text{O} \times 10^3$		
e2	0.53	—	7.71	10.53	—	89.43	4.110	100.00	
2	0.42	0.06	7.58	8.61	1.60	89.79	4.202	100.00	A+G
3	0.36	0.17	8.11	6.81	4.34	88.84	3.867	95.34	A+G
4	0.34	0.22	8.15	6.37	5.48	88.15	3.813	94.15	A+G
5	0.34	0.46	10.39	4.85	8.83	86.32	2.848	90.72	A+G
6	0.23	0.90	15.51	2.44	13.12	84.44	2.016	86.55	A+G
e1	—	1.36	15.92	—	13.59	83.44	1.674	83.41	A+B
*E1	0.22	1.53	18.72	1.68	15.74	82.57	1.356	83.99	A+G+B
e3	—	1.64	17.59	—	17.81	82.19	1.457	82.19	B+C
*E2	0.19	0.96	10.69	2.53	12.86	80.64	2.570	82.73	G+B+C
e4	0.29	—	2.86	14.98	—	85.02	11.13	160.00	G+H
12	0.20	0.28	4.69	6.09	11.49	82.43	6.441	87.77	G+H
13	0.17	0.28	4.45	5.45	12.01	82.52	6.809	87.30	G+H
14	0.26	0.45	6.35	4.65	13.60	81.74	4.576	85.70	G+H
15	0.23	0.56	7.04	4.62	14.84	80.55	4.071	84.49	G+H
*E3	0.10	0.87	8.90	3.06	17.98	78.95	3.086	81.45	H+C+G
17	0.21	0.99	8.90	3.08	19.93	77.00	3.002	79.52	H+C
18	0.12	1.02	8.24	3.68	21.55	74.59	3.253	77.58	H+C
19	0.18	1.81	8.25	2.44	32.98	64.59	2.174	66.20	H+C
20	0.19	2.04	7.75	2.60	37.14	60.28	2.715	61.88	H+C
e5	—	2.16	5.16	—	49.32	50.68	3.513	50.68	C+D
*E4	0.08	3.07	5.64	1.10	55.22	43.68	2.725	44.16	H+C+
23	0.05	3.66	5.70	0.60	59.29	40.11	2.432	40.37	C+D
e6	0.07	—	0.22	37.22	—	62.78	113.0	100.00	H+I
25	0.12	0.04	0.54	24.8	10.91	64.28	45.64	85.49	H+J
26	0.10	0.05	0.55	9.42	26.88	63.69	45.71	70.32	H+J
27	0.08	0.38	1.59	5.55	34.11	60.34	14.48	63.89	H+J
28	0.07	0.61	1.89	3.26	41.54	55.19	10.97	57.06	H+J
*E5	0.15	4.22	5.32	1.72	63.76	34.50	2.264	35.10	H+D+J
30	0.05	3.05	2.44	0.92	73.75	25.33	3.787	25.56	D+J
31	0.05	3.66	2.06	0.75	79.88	19.37	3.414	19.52	D+J
e7	—	7.12	3.36	—	87.27	12.73	1.826	12.72	D+F
*E6	0.05	7.15	22.36	0.45	87.23	12.34	1.829	12.39	D+F+J
e8	0.08	6.51	—	0.86	99.14	—	2.358	0.00	F+J
35	0.08	7.69	0.49	0.84	96.13	3.03	2.210	3.06	F+J

A— H_3BO_3 ; B— $\text{Li}_2\text{O} \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$; C— $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$; D— $\text{LiBO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; F— $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$;
J— $\text{Mg}(\text{OH})_2$; H— $2\text{MgO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ (多水硼镁石, Indierite); G— $\text{MgO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 7.5\text{H}_2\text{O}$

* 平均值

* average value

恒温水浴中搅拌, 经一段时间后, 隔日取同一样品测定其折射率, 并同时进行分析以确
定平衡到达与否。实验表明, 二十昼夜该体系即可到达平衡, 但取样均在二十八昼夜之后。
四相无变点的确定, 液相用化学分析, 固相采用偏光镜检。每个四相无变点, 都取有两个以
上样品, 无论是液样的化学分析, 还是固相的偏光镜检都是一致的。

实验结果与讨论

$\text{Li}_2\text{O}-\text{MgO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$ 四元体系在 40°C 时的溶度数据及其相应的固相列入表中,
并以水顶为中心用射线投影法表示于图1中, 图2是体系中各无变点和单变线上溶液的组成以
 $\text{Li}_2\text{O}+\text{MgO}+\text{B}_2\text{O}_3=100\text{mol}$ 时的含水量在 $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ 垂面上所作的水量图。

由图1可以看出, 图中有八个三相无变点: e_1 Li_2O 16.59mol/100mol 盐 (下同); e_2
 MgO 10.53; e_3 Li_2O 17.81; e_4 MgO 14.98; e_5 Li_2O 49.32; e_6 MgO 37.22; e_7
 Li_2O 87.27; e_8 MgO 0.68 六个四相无变点: E_1 MgO 1.68、 Li_2O 15.74; E_2 MgO
2.53、 Li_2O 16.83(照片1); E_3 MgO 3.06、 Li_2O 17.98(照片2); E_4 MgO 1.10、 Li_2O
55.22; E_5 MgO 1.72、 Li_2O 63.78(照片3); E_6 MgO 0.43、 Li_2O 87.23; 十三条单变
线: e_1E_1 A+B; E_1e_2 A+G; E_1E_2 B+G; E_2E_3 C+G; e_4E_3 G+H; E_3E_4 C+H;
 e_5E_4 C+D; E_4E_5 D+H; e_6E_5 H+J; E_5E_6 D+J; e_7E_6 D+F; e_8E_6 F+J。

整个图面分为八个结晶区, 相应固相均标在图1中, 其中 $\text{Li}_2\text{O} \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 、

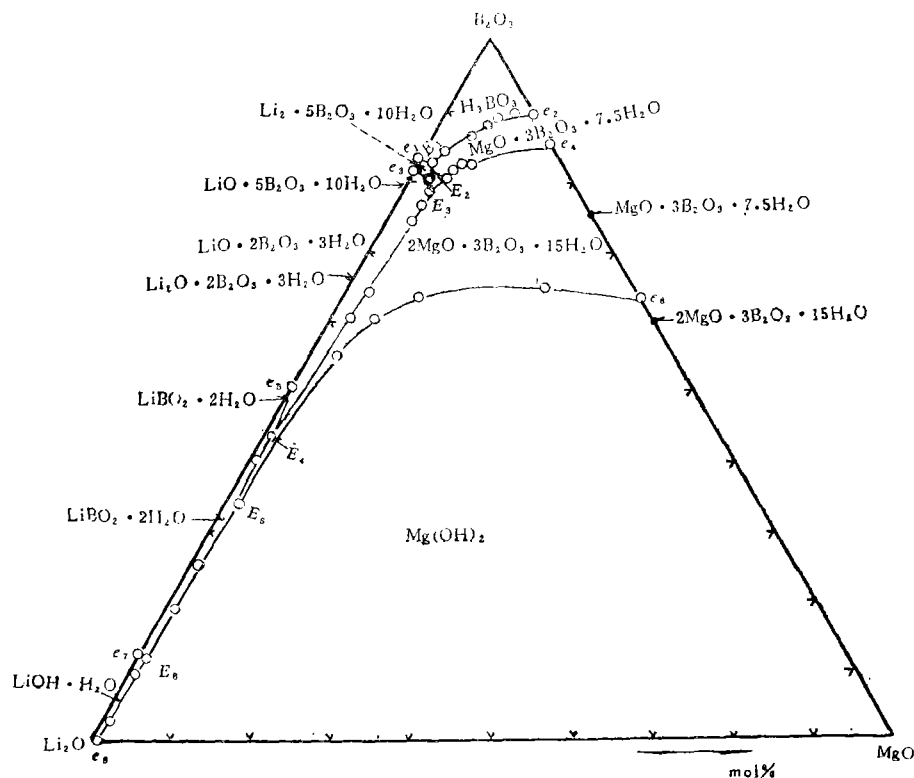


图1 四元体系 $\text{Li}_2\text{O}-\text{MgO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$ 40°C 时的溶度图

Fig1 Jansske Projection diagram of the system $\text{Li}_2\text{O}-\text{MgO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$ at 40°C

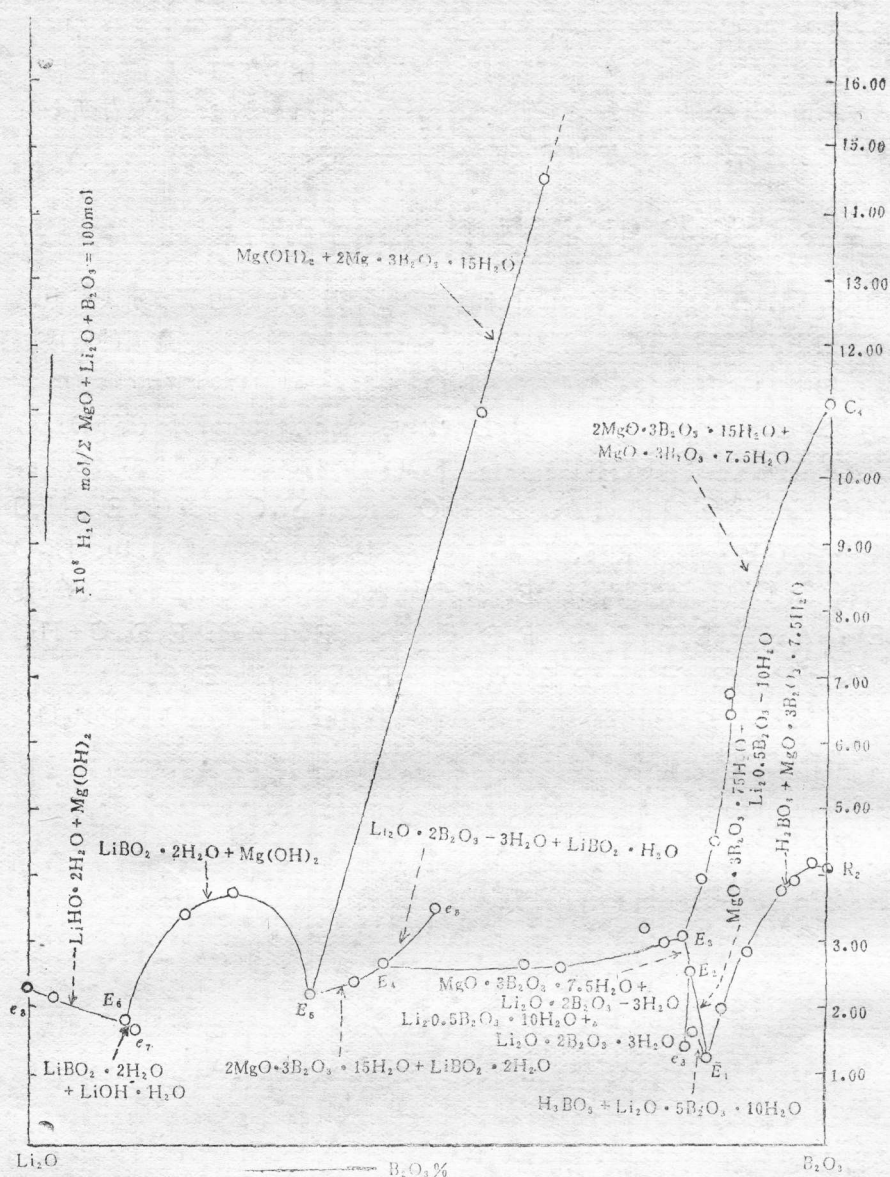
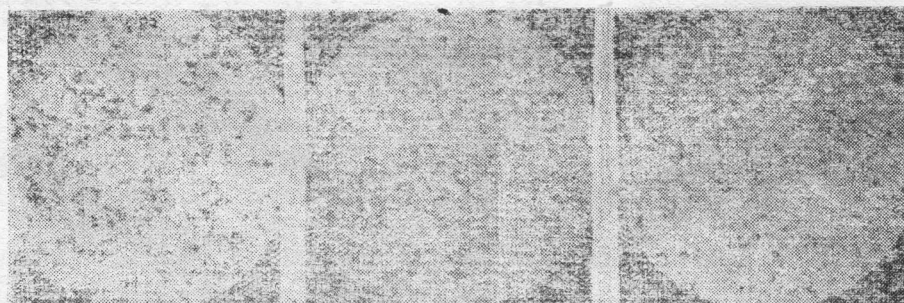


图2 四元体系
 $\text{Li}_2\text{O}-\text{MgO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$ 的水
量图

Fig2. water
content diagram
of the system
 $\text{Li}_2\text{O}-\text{MgO}$
 $-\text{B}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$



照片1 $E_2(10 \times 25)$
(G+B+C)

Photo 1 $E_2(10 \times 25)$
(G+B+C)

照片2 $E_3(10 \times 25)$
(G+H+C)

Photo 2 $E_3(10 \times 25)$
(G+H+C)

照片3 $E_5(10 \times 25)$
(D+H+J)

Photo 3 $E_5(10 \times 25)$
(D+H+J)

$\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{LiBO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的结晶区均甚小,依次约占投影图总面积的0.06%, 0.2%和0.6%,而 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的结晶区约占85%,这一现象与 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 在水中的溶度很小是一致的。

参 考 文 献

- (1) Dr. Howard L. Silcock, "Solubilities of inorganic and organic Compounds" Vol. 3, part 1, P833—837.
- (2) Dr. Howard L. Silcock, "Solubilities of inorganic and organic Compounds" Vol. 3, part 1, P651—654.
- (3) Reburnw, T., Galew, A., J. Phys. Chem., 59, 11, 19(1955).
- (4) 中国科学院青海盐湖所, "卤水和盐的分析方法", 科学出版社 P.45 (1973)。
- (5) CRC. Handbook of Chemistry and Physics, west., R. C. 63th ed.
- (6) 中国科学院地质矿产所, "透明矿物显微镜鉴定表", 地质出版社 北京 192、332、644页(1977)。

STUDY ON QUATERNARY SYSTEM

$\text{Li}_2\text{O}-\text{MgO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$ AT 40°C

Guo Zhizheng Chen Peihang Chen Yuensheng

(Department of Chemistry, Northwestern University, Xian)

The solubilities of the quaternary system $\text{Li}_2\text{O}-\text{MgO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$ at $40 \pm 0.05^\circ$ have been studied. The Jänecke projection diagram of system and the water—content curve of the double saturated solution were constructed (Fig. 1. 2). There are 8 ternary invariant points: $e_1, e_2, e_3, e_4, e_5, e_6, e_7$ and e_8 and 6 quaternary invariant points: E_1, E_2, E_3, E_4, E_5 and E_6 and 13 monovariant lines: $e_1E_1, e_2E_1, E_1E_2, e_3E_2, E_2E_3, e_4E_3, E_3E_4, e_5E_4, E_4E_5, e_6E_5, E_5E_6, e_7E_6$ and e_8E_6 in the diagram. Whole diagram is divided by these lines into 8 crystallization fields corresponding to the solid phases: H_3BO_3 , $2\text{MgO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ (laderite), $\text{MgO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 7.7\text{H}_2\text{O}$, $5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{LiBO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ and $\text{Mg}(\text{OH})_2$ respectively. The fields of $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{LiBO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, and $\text{Li}_2\text{O} \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ are very small, while that of $\text{Mg}(\text{OH})_2$ is so large as to occupy about 85% of the total area of the diagram, which is in good agreement with the solubility of $\text{Mg}(\text{OH})_2$ in water.

Keywords quaternary system solubility double saturated solution