

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

宋彭生*

(中国科学院盐湖研究所, 西宁 810008)

付宏安**

(西北大学化学系, 西安 710069)

研究了 $\text{Li}^+, \text{Mg}^{2+} / \text{SO}_4^{2-}, \text{B}_4\text{O}_7^{2-} - \text{H}_2\text{O}$ 四元交互体系 25℃ 时的溶解度和溶液的密度及折光率。四种原始组份未发生脱水作用, 体系中也未发生复盐或固溶体形成。体系 25℃ 溶解度等温线由五段组成, 有四个结晶区, 分别对应于四种原始组份, 其中以 $\text{MgB}_4\text{O}_7 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 的结晶区最大。溶解度等温线上有两个零变点, 其一为 $\text{MgB}_4\text{O}_7 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 三盐共饱点, 另一为 $\text{MgB}_4\text{O}_7 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 三盐不相称共饱点。

关键词: 四硼酸镁 章氏硼镁石的溶解度

我国是拥有众多盐湖的国家。在著名的青藏高原上, 大小盐湖有数百个。湖水中蕴藏有大量的有用成份, 有的湖区还沉积有丰富的天然盐类—食盐、钾盐、镁盐、硫酸盐、甚至天然硼锂矿物等^[1,2]。富含硼锂的盐湖卤水, 在蒸发浓缩后期, 卤水组成变成了 < 盐湖卤水体系 > $\text{Li}^+, \text{Mg}^{2+} / \text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-}, \text{borate} - \text{H}_2\text{O}$ 。研究这个体系的相平衡关系和溶液的物化性质, 对于制定卤水综合利用方案, 阐明盐湖矿物的形成条件, 研究湖水的演化过程都有指导意义。

本文报导对四元交互体系 $\text{Li}^+, \text{Mg}^{2+} / \text{SO}_4^{2-}, \text{B}_4\text{O}_7^{2-} - \text{H}_2\text{O}$ 体系 25℃ 溶解度和溶液性质的研究结果。本体系所包含的四个三元体系中, $\text{LiSO}_4 - \text{MgSO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ 体系 25℃ 时的溶解度曾有人进行过测定^[3]。其余三个体系 25℃ 时的溶解度和溶液物化性质, 我们都研究过^[3,5,6]。而对本四元交互体系则未见有关研究的报道。

实 验 部 分

1. 实验原料

水: 自来水经电渗析和混合床离子交换处理后的去离子水, $\text{pH} = 6.45$, 电导率 $< 0.6 \times 10^{-6} \text{S/cm}$, 实验中试剂重结晶, 合成硼酸盐以及配制平衡料液均用此水。

本文于1989年3月13日收到。

中国科学院科学基金资助课题。

* 通讯联系人。

** 1988 届毕业生。

$\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{MgB}_4\text{O}_7 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$: 由化学试剂合成而得^[3], 室温下风干后使用, 其化学组成如下: $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, Li_2O 13.21, B_2O_3 62.15, H_2O 24.64(wt.%), $\text{B}_2\text{O}_3 / \text{Li}_2\text{O}$ (摩尔比) 2.019(理论组成 13.39, 62.39, 24.22, 2.000); $\text{MgB}_4\text{O}_7 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 对应值 11.81, 40.76, 47.34, 1.998(11.80, 40.75, 47.45, 2.000). $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$: 取 A.R. 和 G.R. 试剂经一次重结晶后使用。

2. 实验方法

体系溶解度的研究是采用等温溶解平衡法进行的。温度波动范围小于 $\pm 0.05^\circ\text{C}$ 。

从三元体系的共饱点开始进行四元体系溶解度的研究。取样时, 如平衡固相为硼酸盐, 先将湿渣在布氏漏斗上抽干, 然后用水快速淋洗几次, 以除去附着的母液, 抽干后进行样品分析。(表1中注 Δ 符号的)。体系共饱点的固相样品, 先在布氏漏斗上抽干, 然后倒在滤纸上, 尽量吸掉附着的母液, 再分析其化学组成(表中有 * 符号的)。某些平衡固相也辅以 X-射线粉末衍射, 红外吸收光谱或热分析进行复证。

3. 分析方法

固、液相样品中的 B_2O_3 、 MgO 和 Li_2O 的测定方法如前所述^[3-5]。总是同时分别测定液固相样品中的 B_2O_3 和 MgO (或 Li_2O)。计算 $\text{B}_2\text{O}_3 / \text{MgO}$ 摩尔比, 以考查 $\text{MgB}_4\text{O}_7 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 是否发生转化。样品中的 SO_4^{2-} 是用 BaSO_4 重量法测定^[6]。我们采用文献[9]的改进方法进行 Mg^{2+} 的滴定, 以消除 Li^+ 的干扰。液相性质的测定都是在 $25 \pm 0.05^\circ\text{C}$ 恒温下按文献[3]的方法进行的。

实 验 结 果

体系 $\text{Li}^+, \text{Mg}^{2+} / \text{SO}_4^{2-}, \text{B}_4\text{O}_7^{2-} - \text{H}_2\text{O}$ 25℃时的溶解度和液相性质的测定结果列在表1中。图1为体系 25℃的溶解度图(Jancke 投影, 干盐图)。图2为体系 25℃时的组成-性质图。由图1可以看出, 25℃等温图有五段单变量线, 两个零变量点, 四个结晶区。其中以 $\text{MgB}_4\text{O}_7 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 的区域为最大, $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 次之, 而两种硫酸盐的结晶区都很小。体系的四种原始组份都是水合物, 在四元交互体系中, 没有发生原始组份的脱水作用, 也没有复盐或固溶体形成。体系中一个共饱点的化学组成为: MgB_4O_7 1.07, MgSO_4 18.14, Li_2SO_4 14.09(wt.%), 平衡固相为 $\text{MgB}_4\text{O}_7 \cdot 9\text{H}_2\text{O} + \text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} + \text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 。另一为不相称共饱点, 组成和平衡固相分别为 MgB_4O_7 1.10, MgSO_4 17.39, Li_2SO_4 14.73; $\text{MgB}_4\text{O}_7 \cdot 9\text{H}_2\text{O} + \text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O} + \text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 。

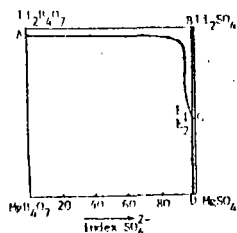


图1 四元交互体系的 25℃溶解度等温图

Fig.1 Solubility isotherm of the reciprocal system at 25°C

表 1 四元交互体系 $\text{Li}^+, \text{Mg}^{2+} / \text{SO}_4^{2-}, \text{B}_4\text{O}_7^{2-} - \text{H}_2\text{O}$ 的溶解度和液相性质Table 1 Solubilities and Properties in the System $\text{Li}^+, \text{Mg}^{2+} / \text{SO}_4^{2-}, \text{B}_4\text{O}_7^{2-} - \text{H}_2\text{O}$ at 25°C

No.	composition of solution (wt.%)				composition of wet residue (wt.%)				properties of solution		solid phase
	MgB_4O_7	$\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$	MgSO_4	Li_2SO_4	MgB_4O_7	$\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$	MgSO_4	Li_2SO_4	d_{25}	D_{25}	
1	0.15	2.81	0.00	0.00	7.66	10.17	0.00	0.00	1.0247	1.3391	A+B
2 ^A	0.15	2.60	0.00	0.52	24.25	44.61	0.00	0.00	1.0268	1.3392	A+B
3 ^A	0.22	2.18	0.00	0.97	18.88	48.58	0.00	0.00	1.0280	1.3396	A+B
4 ^A	0.22	2.45	0.00	2.00	20.06	46.86	0.00	0.00	1.0304	1.3400	A+B
5 ^A	0.37	1.83	0.00	3.23	22.96	42.57	0.00	0.00	1.0443	1.3425	A+B
6 ^A	1.26	0.57	0.00	8.79	21.68	44.62	0.00	0.00	1.0916	1.3516	A+B
7 ^A	1.85	0.07	0.00	10.98	18.14	49.64	0.00	0.00	—	—	A+B
8 ^A	1.63	0.00	0.05	9.63	20.19	46.70	0.00	0.00	1.0959	1.3524	A+B
9 ^A	1.51	0.00	0.81	11.65	19.23	48.05	0.00	0.00	1.1272	1.3580	A+B
10 ^A	1.27	0.00	1.59	9.88	18.28	49.46	0.00	0.00	1.1134	1.3553	A+B
11 ^A	1.28	0.00	2.23	9.31	21.72	44.42	0.00	0.00	1.1153	1.3556	A+B
12 ^A	1.17	0.00	4.47	9.11	22.00	44.04	0.00	0.00	—	1.3597	A+B
13 ^A	1.46	0.00	5.26	9.37	22.54	43.28	0.00	0.00	1.1496	1.3620	A+B
14 ^A	1.41	0.00	8.97	9.82	23.54	41.82	0.00	0.00	1.1935	1.3699	A+B
15	1.10	0.00	17.34	14.79	0.00	3.82	15.64	22.37	1.3502	1.3959	A+B
16 [*]	1.10	0.00	17.39	14.72	3.93	15.65	0.00	61.69	1.3509	1.3957	A+B+C
17 [*]	1.10	0.00	17.39	14.74	4.21	13.92	0.00	63.23	1.3511	1.3956	A+B+C
18	1.21	0.00	15.53	15.77	—	—	—	—	—	—	B+C
19	1.09	0.00	15.56	15.89	0.00	6.10	15.60	18.14	1.3385	1.3939	B+C
20	0.72	0.00	12.00	18.22	0.00	4.04	17.16	9.64	1.3117	1.3894	B+C
21	0.67	0.00	10.15	19.33	0.00	4.11	8.92	25.12	1.3000	1.3873	B+C
22	0.61	0.00	8.65	20.07	0.00	3.18	7.53	27.78	1.2900	1.3857	B+C
23	0.46	0.00	1.52	25.31	0.00	3.64	1.18	28.16	1.2440	1.3781	B+C
24	0.00	0.42	0.00	25.47	0.00	6.44	0.00	73.18	1.2340	1.3768	B+C
25	1.04	0.00	26.59	0.00	2.05	0.00	38.26	0.00	1.3125	1.3901	A+D
26	1.03	0.00	25.06	2.41	—	—	—	—	1.3178	1.3908	A+D
27	1.03	0.00	23.63	4.08	—	—	—	—	1.3251	1.3918	A+D
28	1.02	0.00	23.68	5.21	2.61	0.00	25.37	5.80	1.3236	1.3918	A+D
29	0.97	0.00	23.27	5.75	—	—	—	—	1.3267	1.3922	A+D
30	1.04	0.00	21.29	8.72	2.15	0.00	17.81	17.16	1.3363	1.3934	A+D
31	1.05	0.00	20.54	10.78	5.32	0.00	19.46	9.10	1.3541	1.3961	A+C+D
32	1.08	0.00	18.44	14.10	2.09	0.00	16.40	21.38	1.3581	1.3968	A+C+D
33 [*]	1.08	0.00	18.44	14.08	18.26	0.00	4.06	48.97	1.3581	1.3969	A+C+D
34	0.29	0.00	18.48	14.15	0.00	0.25	17.24	21.72	1.3516	1.3963	C+D
35	0.00	0.00	18.47	14.37	—	—	—	—	1.3497	1.3950	C+D

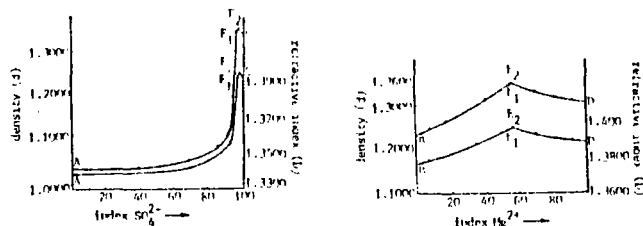
Note: A- $\text{MgB}_4\text{O}_7 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, B- $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, C- $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, D- $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 

图 2 四元交互体系 25°C 的组成性质图

Fig. 2 Composition-property diagram of the reciprocal system at 25°C

讨 论

由表1中的溶解数据可以看出,在 $\text{MgB}_4\text{O}_7 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 共饱情况下,逐渐增加溶液中 Li_2SO_4 的浓度(No.25-No.32),则使 MgB_4O_7 和 MgSO_4 溶解度都变小。这表明 Li_2SO_4 对另外两种组份有盐析作用。至 No.27 时 MgB_4O_7 浓度达到最低值,然后又升高,到三盐共饱时 MgB_4O_7 浓度达到最大。在 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{MgB}_4\text{O}_7 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 共饱情况下,逐渐增加溶液中 Li_2SO_4 的浓度(No.1-No.7),则引起 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 溶解度减小, MgB_4O_7 溶解度增大。即 Li_2SO_4 对 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 有盐析作用,这与只含此二组份和水的三元系的研究结果是一致的⁽³⁾。从这里可以看出, Li_2SO_4 对具有同离子的盐 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 或 MgSO_4 皆有盐析作用,而对不具有同离子的盐 MgB_4O_7 则有增溶作用。在 $\text{MgB}_4\text{O}_7 - \text{MgSO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ 体系研究中⁽⁵⁾,我们发现具有同离子的盐 MgSO_4 对 MgB_4O_7 也有增溶作用。可以认为 Li_2SO_4 的增溶作用与 MgSO_4 一样,可能是与 MgB_4O_7 起复杂的相互作用,改变了溶液中硼氧阴离子的平衡。在前述情况(No.25~No.32)中, MgB_4O_7 溶解度降低而又升高显然也是这种复杂相互作用造成的。

从图2的两个不同方向投影的组成-性质图反映出,平衡溶液的性质(d , D)随溶液组成的改变而有规律的变化。相称共饱点 E_2 在性质曲线上为明显的奇异点。

我们在进行三元系 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7 - \text{Li}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{MgB}_4\text{O}_7 - \text{MgSO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ 研究时,提出了计算饱和溶液密度和折光率的经验公式,并指出它们同样亦可用于多元系。计算公式为:

$$\ln \frac{d_{25}}{d_0^{25}} = \sum_i A_i \cdot X_i; \quad \ln \frac{D_{25}}{D_0^{25}} = \sum_i B_i \cdot X_i$$

X_i 为液相中盐的质量百分浓度,对于 MgB_4O_7 , $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$, MgSO_4 , Li_2SO_4 其系数 A_i 分别为 8.77×10^{-3} , 8.86×10^{-3} , 9.97×10^{-3} , 8.24×10^{-3} , B_i 为 4.73×10^{-4} , 1.37×10^{-3} , 1.49×10^{-3} , 1.213×10^{-3} 。 $d_0^{25} = 0.99707$, $D_0^{25} = 1.33389$ 。计算结果都令人很满意。

参 考 文 献

- (1) 张彭喜等,柴达木盆地盐湖,科学出版社,北京,235(1987).
- (2) 中国科学院盐湖研究所,西藏盐湖,科学出版社,北京,190(1988).
- (3) 宋彭生、杜宪惠、许恒存,科学通报,(2),106-110(1983).
- (4) 宋彭生、杜宪惠,科学通报,(3),209-213(1986).
- (5) 宋彭生、杜宪惠、孙柏,科学通报,(19),1491-1495(1987).
- (6) 凌云、陈敬清、宋彭生,中国科学院盐湖研究所硕士生毕业论文,(1987,4).
- (7) И.Н. Лепешков, и др., Ж.Н.Х. (12),2812-2815(1959).
- (8) 中国科学院盐湖研究所,盐和卤水的分析方法,科学出版社,北京,302(1973).
- (9) 翟宗玺等,盐湖科技资料,中国科学院青海盐湖研究所,13-17(1977).

SOLUBILITIES AND PROPERTIES OF SOLUTION IN THE RECIPROCAL SYSTEM

$\text{Li}^+, \text{Mg}^{2+} / \text{B}_4\text{O}_7^{2-}, \text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$ AT 25°C

Song Pengsheng

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

Fu Hongan

(Northwest University, Xian 710069)

Solubilities and properties (density, refractive index) of solution were studied in the reciprocal system $\text{Li}^+, \text{Mg}^{2+} / \text{B}_4\text{O}_7^{2-}, \text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$ at 25°C. No double salt is found and dehydration of either of the original components does not occur in the system. The solubility isotherm of the system consists of five branches and has four crystallization areas, corresponding to the four original salts, the largest of which belongs to $\text{MgB}_4\text{O}_7 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. The system has two invariant points, one is the eutonic point of $\text{MgB}_4\text{O}_7 \cdot 9\text{H}_2\text{O} + \text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} + \text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ and the other is the incongruent eutonic point of $\text{MgB}_4\text{O}_7 \cdot 9\text{H}_2\text{O} + \text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O} + \text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Keywords: magnesium tetraborate solubility of Hungsaulte