盐卤硼酸盐化学XXIX — MgO・2B₂O₃-18% MgCl₂-H₂O 过饱和溶液结晶动力学

朱黎霞 高世扬* 夏树屏

(中国科学院青海盐湖研究所西安二部,西安 710043)

(西北大学化学系,西安 710069)

对 MgO·2B₂O₃-18% MgCl₂-H₂O 过饱和溶液在不同温度条件下的结晶动力学过程进行测定,给出结晶动 力学方程。析出固相采用 X-射线粉末衍射、红外光谱和热分析进行物相鉴定。提出使用结晶法合成章氏硼镁石 的新方法。

关键词: 章氏硼镁石 结晶动力学 过饱和溶液 分类号: 0643.12

青藏高原有丰富的硼矿物资源,已发现 12 种硼酸盐矿物^{[11},其中五种是水合硼酸镁盐,分别是柱硼镁石 (MgO・B₂O₃・3H₂O)、多水硼镁石 (2MgO・3B₂O₃・15H₂O)、库水硼镁石 (2MgO・3B₂O₃・15H₂O)、三方硼镁石 (MgO・3B₂O₃・7.5H₂O)和章氏硼镁石 (MgO・2B₂O₃・9H₂O)。章氏硼镁石的结构式可以写成[Mg(H₂O)₃B₄O₃(OH)₄]・2H₂O^{[21},其中[B₄O₅(OH)₄]²⁻是由两个 BO₃ 三角形和两个 BO₄ 四面体,通过共用 B-O-B 桥组成两个六元环,属于三斜晶系。章氏硼镁石是 MgO-B₂O₃-H₂O 三元体系在 25℃时的平衡固相之一^[3],宋彭生等^[4]在研究 MgB₄O₇-MgSO₄-H₂O 三元体系 25℃相平衡中合成了该硼酸盐。由于章氏硼镁石是一种不相称溶 解化合物,经过一星期的强烈搅拌、可以转化为多水硼镁石。在此之前,章氏硼镁石都是采用氧 化镁与硼酸水溶液进行液固接触转化方式合成,很难得到化学纯的产物。

盐湖卤水在天然蒸发析出一般盐类后,硼酸盐一般地并不析出,而是富集于浓缩卤水 中^[5],高世扬等对 MgO·2B₂O₃-MgCl₂-H₂O 过饱和溶液在 20℃时的结晶动力学研究发现,从氯 化镁浓度为 32% 的 MgO·2B₂O₃ 浓盐溶液中,结晶析出 2 种水合硼酸镁盐^[6],第一种是三方硼 镁石(MgO·3B₂O₃·7.5H₂O),第二种是氯柱硼镁石(2MgO·2B₂O₃·MgCl₂·14H₂O),而氯化 镁浓度为 8% 时,仅析出一种固相多水硼镁石(2MgO·3B₂O₃·15H₂O)^[7]。对 MgO·2B₂O₃-18% MgCl₂-H₂O 过饱和溶液在 20℃和0℃条件下的结晶动力学进行研究中确定,析出章氏硼镁石的 硼浓度范围较大,为制备具有化学计量的九水四硼酸镁提供了新方法。

1 实 验

1.1 试剂和仪器

MgCl₂ · 6H₂O(A. R.)和 H₃BO₃(A. R.), 西安化学试剂厂生产。具有溶解活性的 MgO 用碱

收稿日期:2000-01-11。收修改稿日期:2000-03-30。

国家自然科学基金资助项目(No. 29971032)。

*通讯联系人。

张逢星

第一作者:朱黎霞,女,34岁,助研;研究方向:溶液化学。

式碳酸镁 ($Mg(OH)_2 \cdot 4MgCO_3 \cdot 6H_2O$, A. R., 北京化工厂生产)在 600℃灼烧 3 小时制得。H₂O 为二次蒸馏水。致冷源为青岛澳柯玛冰柜, 工业洒精与水的混合物(体积比 1:1)作为介质, 灯泡加热, 用接点式温度计将温度控制在 0 ± 0.1℃。PHS-10A 数字酸度计(萧山科学分析仪器 厂)。用 0.025mol · L⁻¹KH₂PO₄ + 0.025mol · L⁻¹Na₂HPO₄ 标准溶液(20℃时 pH = 6.88)校正 pH 计。5mL 比重瓶(容积用蒸馏水进行校正,计算密度时使用校正容积)。

1.2 分析方法

硼采用甘露醇法,镁用氨羧络合滴定,氯使用汞量法,详细的分析方法见文献^[8]。

1.3 溶液配制和实验步骤

称取需要量的分析纯 MgCl₂・6H₂O、H₃BO₃、具溶解活性的 MgO 和蒸馏水,按文献¹⁹¹中所述 方法配制起始硼酸盐过饱和溶液,装入大小不等的 4 个反应瓶中,置于 0℃恒温酒精水浴内和 20℃恒温水浴中,其中一个反应瓶用于观察结晶固相。另一反应瓶进行结晶动力学实验,步骤 见文献¹⁹¹。

待结晶动力学实验结束,进行固液分离,固相用乙醇-乙二醇(V/V=1:1)混合溶剂洗涤, 然后依次用乙醇和乙醚洗涤2~3次,室温放置一天后,转人真空干燥器至恒重。用红外光谱 (Nicolet, 170SX FT-IR), X-射线粉末衍射(日本理学 DMAX-2400)和热分析(NETZSCH -Geratebau STA449C)等进行物相鉴定。

2 结果与讨论

2.1 结晶析出固相

MgO・2B₂O₃-18% MgCl₂-H₂O 过饱和溶液在 20℃和 0℃时结晶析出的第一种固相 S1 和 S3 是三方硼镁石,第二种固相 S2 和 S4 是章氏硼镁石。为了获得单一结晶固相,在进行 MgO・ 2B₂O₃-18% MgCl₂-H₂O 过饱和溶液在 20℃和 0℃结晶动力学测定实验过程中,用一反应瓶(盛 有相同的起始溶液)专门观察并处理析出固相。当固相开始析出后,间隔给定时间取固样,经有 机溶剂处理后进行物相鉴定,确定结晶析出固相的相组成。第一阶段析出的紧贴在瓶壁上的三 方硼镁石固相是透明晶体,在第二种固相析出之前,将其分离。第二种固相章氏硼镁石是白色 松散的细小晶粒,在结晶动力学实验结束后,分离固相。固相化学分析结果(表 1)与理论值吻 合,X-射线粉未衍射(图 1)、FT-IR 光谱(图 2)和热分析(图 3)结果表明,固相 S1 和 S3 是三方 硼镁石,固相 S2 和 S4 是章氏硼镁石。

	Table 1 Chemical Composition of Sond I hases							
	composition			mol ratio				
No.	MgO	B ₂ O ₃	H₂O	MgO :	B ₂ O ₃ :	H₂O	formula	
	/ wt%	/ wt%	/ wt%	/ m	/ m	/ m		
S1	10.65	53.21	36. 58	1.00	2.89	7.69	MgO • 3B ₂ O ₃ • 7. 5H ₂ O	
S2	11.90	41. 37	46.73	1.00	2.03	8.87	MgO • 2B ₂ O ₃ • 9H ₂ O	
S3	10. 53	53.76	35.71	1.00	2.95	7.58	MgO · 3B ₂ O ₃ · 7. 5H ₂ O	
S4	11.60	42.22	48.18	1.00	2.00	9. 28	MgO · 2B ₂ O ₃ · 9H ₂ O	

表 1 结晶析出固相的化学组成

2.2 结晶动力学

2.2.1 结晶动力学曲线

MgO·2B₂O₃-18% MgCl₂-H₂O 过饱和溶液在 20℃和 0℃条件下的结晶动力学实验结果列





于表 2。图 4 中曲线 2 和 3 分别是 MgO · 2B₂O₃-18% MgCl₂-H₂O 过饱和溶液在 20℃和 0℃时的 结晶动力学 c-t 曲线。结晶过程存在两个阶段, 第一阶段结晶析出三方硼镁石, 第二阶段析出章 氏硼镁石。由于三方硼镁石结晶过程短暂(曲线 2 从第 2 个实验点到第 7 个实验点, 曲线 3 从 第 2 个实验点到第 10 个实验点,), 在结晶动力学曲线上的显示并不明显。 从图 4 可以看出,结晶过程分为诱导期,晶 体形成析出期和结晶平衡期三个阶段。随着 Mg-Cl₂ 浓度降低,过饱和度降低,结晶诱导期缩短,达 到平衡所需时间减少。曲线 2 和 3 显示,近于相同 组成的过饱和溶液,在 0℃时的结晶速率明显地 比 20℃快。

2.2.2 结晶动力学方程

采用文献^[9]中的数学模型和计算方法对 *C*_{B,0},~*t* 实验数据进行动力学方程拟合。以计算相 对误差一般不大于 5%,热力学平衡浓度计算值 *C*_{*}小于结晶终点浓度且相差不太大为动力学方 程选取标准。由于 MgO · 3B₂O₃ · 7.5H₂O 的结晶 过程很短,在此仅对结晶析出 MgO · 2B₂O₃ · 9H₂O 的过程进行动力学处理。



- 图 4 MgO・2B₂O₃-MgCl₂-H₂O 过饱和溶液的 C-t 曲线
- Fig. 4 C-t curves of MgO · 2B₂O₃-MgCl₂-H₂O supersatutatd solution 1: 32% MgCl₂, 20℃ 2: 18% MgCl₂, 20℃ 3: 18% MgCl₂, 20℃ 4: 8% MgCl₂, 20℃ ★ Curve 1, 4 from ^[6,7]

表 2 MgO · 2B₂O₃-18% MgCl₂-H₂O 体系 20℃和 0℃结晶过程中的溶液组成 Table 2 Chemical Composition of MgO · 2B₂O₃-18% MgCl₂-H₂O Supersaturated Solution During Crystallization of Mg-borate at 20℃ and 0℃

temp.	No.	time		liquid phase composition				u	solid
⁄℃		∕ day	MgO/wt%	MgCl ₂ /wt%	B2O3/wt%	$B_2O_3/(mol \cdot L^{-1})$	density/(kg·L)	рп	phase
20	1	0	1.01	17.85	3. 56	0.616	1. 2053	6. 71	
	2	19	1.00	17.84	3.55	0. 614	1. 2046	6. 70	S1
	3	24	1.02	17.77	3.54	0. 613	1. 2052	6. 61	S 1
	4	26	1.03	17.82	3. 50	0. 606	1. 2055	6.60	S1
	5	30	0. 98	17.78	3. 49	0. 604	1. 2052	6. 58	S 1
	6	33	0. 95	17.81	3.46	0. 599	1. 2049	6. 58	S 1
	7	37	1.02	17.85	3. 44	0. 595	1. 2045	6. 56	S 1
	8	40	0. 97	17.86	3.40	0. 588	1. 2041	6. 58	S2
	9	43	0.96	17.89	3.34	0. 577	1. 2032	6. 58	S2
	10	46	0. 93	17. 93	3.27	0. 565	1. 2027	6. 58	S2
	11	49	1.00	17.97	3. 20	0. 552	1. 2017	6. 56	S2
	12	54	0. 90	18.12	3.08	0. 531	1. 2000	6.54	S2
	13	60	0.84	18.16	2.84	0. 489	1. 1979	6. 54	S2
	14	63	0.82	18.23	2.72	0. 468	1. 1970	6. 52	S2
	15	68	0. 75	18.36	2. 51	0. 431	1. 1948	6. 50	S2
	16	74	0.67	18.47	2.29	0. 392	1. 1924	6. 50	S2
	17	81	0. 62	18.48	2.04	0. 349	1.1898	6.44	S2
	18	88	0.58	18.60	1.82	0.311	1. 1885	6.46	S2
	19	95	0.48	18.72	1. 59	0. 271	1. 1858	6. 38	S2
	20	103	0.45	18.83	1.37	0. 233	1. 1833	6.34	S2
	21	109	0.44	18.92	1. 19	0. 202	1. 1821	6.35	S2
	22	116	0. 41	1 8. 96	1.02	0. 173	1. 1800	6.30	S2
	23	123	0. 33	19.02	0.87	0. 147	1. 1788	6.24	S2
	24	132	0.33	1 9 . 04	0.80	0. 135	1. 1785	6. 25	S2
	25	137	0. 31	19.03	0. 78	0. 132	1. 1784	6.25	S2
	26	144	0. 29	19. 0 9	0. 74	0. 125	1. 1773	6.25	S2

.

temp.	No.	time		liquid phase composition		dan nites ((lear + L ⁻¹)	- H	solid	
/℃		∕ day	MgO/wt%	MgCl2/wt%	B2O3/wt%	$B_2O_3/(mol \cdot L^{-1})$	density/(kg · L)	рп	phase
0	1	0	1.01	17.90	3.46	0. 601	1. 2100	6. 55	
	2	9	0. 99	17.89	3.48	0.605	1. 2096	6. 55	S3
	3	13	1.00	17.89	3.48	0. 604	1.2088	6. 52	S3
	4	15	0. 98	17.90	3. 45	0. 599	1.2085	6. 50	S3
	5	18	1.01	17.86	3.45	0. 597	1.2054	6.00	S3
	6	21.2	1.02	17.89	3. 45	0. 597	1.2051	6. 38	S3
	7	24	1.01	17.88	3.45	0. 597	1.2051	6.38	S3
	8	27	1.02	17.88	3.45	0. 597	1.2050	6. 40	S3
	9	29	1.00	17.89	3.44	0. 595	1.2050	6. 39	S3
	10	32	1.00	17. 91	3.40	0. 588	1. 2048	6.36	S3
	11	35	1.01	17. 92	3. 39	0. 587	1.2046	6.34	S4
	12	38	0. 99	17.90	3.37	0. 583	1.2044	6.33	S4
	13	41	0. 98	17.93	3.32	0. 574	1. 2041	6. 32	S4
	14	46	0.96	17.94	3.15	0. 544	1. 2026	6.32	S4
	15	48	0.87	18.10	2.85	0. 491	1. 1995	6.32	S4
	16	49	0.74	18.34	2.50	0. 429	1. 1959	6. 28	S4
	17	50	0. 54	18.65	1.74	0. 297	1.1882	6.26	S4
	18	51	0.42	18.98	1.05	0. 178	1. 1813	6. 28	S4
	19	52	0.36	19. 02	1.00	0. 169	1. 1809	6. 27	S4
	20	55	0.34	19.07	0. 93	0. 158	1. 1803	6.26	S4
	21	59	0.32	19.06	0.88	0. 149	1. 1796	6.28	S4
	22	63	0.32	19. 08	0.83	0. 141	1. 1793	6. 28	S4
	23	69	0.25	19.18	0.78	0. 132	1. 1783	6. 27	S4
	24	76	0.25	19.20	0. 73	0. 124	1. 1782	6. 26	S4
	25	80	0.24	19.17	0.69	0. 117	1.1780	6. 27	S4
	26	86	0. 24	19.21	0. 66	0.112	1. 1774	6.28	S4
	27	97	0. 22	19. 18	0.64	0. 108	1. 1770	6. 27	S4

表 2 (续) Table 2 (Continued)

 $- dc/dt = 0.0717(0.6074 - c)^{2/3}(c - 0.1060) \quad (20^{\circ}C)$

 $- dc/dt = 0.5784(0.5884 - c)^{2/3}(c - 0.3706)^{1.39}$ (0°C)

计算结果表明, 章氏硼镁石的结晶过程受多核表面反应控制^[9]。

2.3 硼酸盐的结晶机制

在高浓度 MgCl₂ 水溶液中, Mg²⁺具有强水合能力和高水合数,容易形成 Mg(H₂O)Cl₂ 粒子⁽¹⁰⁾,在H₃BO₃ 浓度较高时,B(OH)₄⁻可能进一步缩聚形成不同的硼氧配阴离子⁽¹¹⁾。Ingri 对溶液中硼氧配阴离子的存在形式进行研究,结果表明,当电解质浓度较高,硼浓度较低时,易于形成三聚硼氧配阴离子,电解质浓度较低而硼浓度较高时,易于形成四聚硼氧配阴离子。当MgO: 2B₂O₃ 配比相同,MgCl₂ 浓度不同,导致溶液中存在不同的硼氧配阴离子,析出不同的硼氧酸盐。从图 4 中的结晶动力学曲线 1 可以看出,MgO · 2B₂O₃ · 32% MgCl₂-H₂O 过饱和溶液出现复合结晶动力学过程,第一阶段析出三方硼镁石(MgO · 3B₂O₃ · 7.5H₂O),第二阶段析出的是氯柱硼镁石(2MgO · 2B₂O₃ · MgCl₂ · 14H₂O)。当溶液中硼浓度较高时,B₂O(OH)₆²⁻硼氧配阴离子发生缩聚而形成足够高的 B₆O₇(OH)₆²⁻硼氧配阴离子,在高浓度氯化镁条件下形成并结晶析出三方硼镁石。随着三方硼镁石的析出,B₆O₇(OH)₆²⁻离子浓度逐渐减小,直到不能形成三方硼镁石,接着结晶析出第二种固相氯柱硼镁石。结晶动力学曲线 2 中,MgO · 2B₂O₃-18%

MgCl₂-H₂O 过饱和溶液硼浓度降低约 1/3, 三方硼镁石结晶阶段非常短暂,这时溶液中存在的 硼氧配阴离子可能以 B₄O₅(OH)₄²⁻为主,导致结晶析出第二种固相章氏硼镁石(MgO・2B₂O₃・9H₂O),而不是氯柱硼镁石。值得注意的是,结晶动力学曲线 3,在溶液组成,MgO・2B₂O₃ 过饱 和度和析出固相与曲线 2 相同,只是温度在 0℃(降低 20℃)的条件下,结晶速率不是降低,而 是出乎意料地加快,20℃时结晶析出章氏硼镁石并达到平衡需 104 天,而 0℃时仅需 62 天。这在结晶反应中是少见的。MgO・2B₂O₃-8% MgCl₂-H₂O 过饱和溶液在 20℃时仅析出多水硼镁石 (2MgO・3B₂O₃・15H₂O)一种固相,这可能是由于 MgCl₂浓度更低,硼浓度小,MgO・2B₂O₃ 过饱和度小时,硼氧配阴离子主要是以 B₃O₃(OH)₅²⁻形式存在,从而导致结晶析出多水硼镁石。

2.4 章氏硼镁石的结晶合成新方法

章氏硼镁石的合成一般采用固液转化^[12],章氏硼镁石在合成过程中容易转化形成多水硼 镁石。因此,在实验室较难合成高纯度的章氏硼镁石。从本实验结果可以看出,MgO・ 2B₂O₃-18% MgCl₂-H₂O 过饱和溶液在 0℃和 20℃时均可以结晶析出章氏硼镁石,当 MgB₄O₇ 的 浓度低于 4.10% 时,MgO・2B₂O₃-18% MgCl₂-H₂O 过饱和溶液仅析出章氏硼镁石一种固相,且 结晶过程较长,结晶量较大,时间较短,尤其在 0℃条件下。物相鉴定和化学分析结果都可以认 为结晶法合成的章氏硼镁石纯度较高,可以用作热化学和热分析等的基础研究。

参考文献

- [1] Zheng Mianping(郑绵平), Xiang Jun(向 军) Salt lakes on Qinghai-Xizang Plateau(青藏高原盐湖), Beijing: Beijing Science and Technique Press, 1989, p52.
- [2] Germlin Handbook of Inorganic chemistry, B Boron compounds, 1 st Supplement vol. 1, Springer-Verlag: Berlin, Heidelberg: New York, 1980, p220.
- [3] D'Ans J., Behrendt K. H. Kali und Steinsalz, 1957, 2, 109.
- [4] SONG Pen-Sheng(宋彭生), DU Xian-Hui(杜宪惠), SUN Bai(孙 柏) Kexue Tongbao(Chinese Sci. Bull), 1988,33,1971.
- [5] GAO Shi-Yang(高世扬), FU Ting-Jing(符廷进), WANG Jian-Zhong(王建中) Wuji Huaxue Xuebao(Chinese J. Inorg. Chem.), 1985,1,97.
- [6] GAO Shi-Yang(高世扬), LI Qi-Xing(李气新), XIA Shu-Ping(夏树屏) Wuji Huaxue Xuebao(Chinese J. Inorg. Chem), 1988,4,64.
- [7] YAO Zhan-Li(姚占力), GAO Shi-Yang(高世扬), XIA Shu-Ping(夏树屏) Yanhu Yanjiu(J. Salt Lake Science), 1993,1(3),14.
- [8] Qinghai Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Sciences, The Analytic methods of salt and brine(盐和卤 水的分析方法), Beijing: Science Press, 1988, p47, p55, p64.
- [9] GAO Shi-Yang(高世扬), CHENG Xue-An(陈学安), XIA Shu-Ping(夏树屏) Huaxue Xuebao(Acta Chimica Sinica), 1990,48,1049.
- [10] Berecz E., Bader I. Acta Chim., Acad Sci Hung, 1973, 77, 285.
- [11] Edward J. O., Ross V. J. Inorg and Nucl Chem. , 1960, 15, 329.
- [12] Kesans A. D., Translated by CHEN Si-Wei(成思危) The Synthesis of Borates and their Investigation (硼酸盐在水 溶液中的合成及其研究), Beijing: Science Press, 1965, p88.

Chemistry of Borate in Salt Lake Brine X X IX —Crystallization Kinetics of Mg-borates from MgO • 2B₂O₃-18%MgCl₂-H₂O Supersaturated Solution

ZHU Li-Xia GAO Shi-Yang XIA Shu-Ping (Xi' an Branch, Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Sciences, Xi' an 710043) ZHANG Feng-Xing (Department of Chemistry, Northwest University, Xi' an 710069)

The crystallization processes of Mg-borates from MgO $\cdot 2B_2O_3-18\%$ MgCl₂-H₂O supersaturated solution at different temperature have been studied by kinetic method and the crystallization kinetic equations were fitted with the experimental data by computer. The solid phases were identified by IR-spectra, X-ray powder diffraction and TG-DTG-DSC thermal analysis. The new synthetic method of hungchaoite has been firstly proposed.

Keywords:	hungchaoite	crystallization kinetics	supersaturated solution
			cober parent acca pointion