

四元体系 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-NaHCO}_3\text{-NaBO}_2\text{-H}_2\text{O}$ 等温溶度研究(0℃和 15℃)

李 君 杨 琴 张逢星* 李恒欣

(西北大学化学系, 陕西省物理无机化学重点实验室, 西安 710069)

本文首次测定了四元体系 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-NaHCO}_3\text{-NaBO}_2\text{-H}_2\text{O}$ 在 0℃ 和 15℃ 时的等温溶度和饱和溶液的折光率, 绘制了相应的溶度图。在 0 ~ 15℃ 时, 该四元体系为简单体系, 对应 4 个组分盐或其水合物有 4 个单饱和和结晶区、5 条双饱和结晶线和 2 个三饱和点。

关键词: 溶度图 相平衡 四元体系 硼酸盐
分类号: O642.54

我国西藏扎布耶盐湖及其它的含硼碱湖, 组分相当复杂, 由于在室温以上温度时组份间发生反应 $2\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O} = 4\text{NaBO}_2 + 2\text{NaHCO}_3$, 使得此类盐湖体系变为复杂的多元体系。文献中曾以 $\text{Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-CO}_2\text{-H}_2\text{O}^{[1]}$ 体系表示标题体系研究了 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-NaHCO}_3\text{-NaBO}_2\text{-H}_2\text{O}$, 仅给出了很少的数据。为此, 我们研究了该四元体系 0 ~ 45℃ 时的等温溶度及其饱和溶液性质, 在此基础上计算构制多温相图。本文报道该体系 0℃ 和 15℃ 时的等温溶度研究结果。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (A. R.), 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。

恒温槽(自制), 温度涨落 $\pm 0.05^\circ\text{C}$; WZS- 型阿贝折光仪(上海光学仪器厂), XTP-6 型偏光显微镜(江南光学仪器厂)。

1.2 复体配制、平衡检样和取样、分析方法

样品采用单变线法配样^[2], 置于恒温槽中搅拌至平衡。用阿贝折光仪隔天取样测定折光率, 用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 天达到平衡, 静置 2 天后进行取样。取两份液样, 一份用作碳酸盐测定, 另一份用作 B_2O_3 和 Na_2O 的分析, 同时测定饱和溶液折光率。化学分析方法确定液相组成, 用偏光显微镜测定结晶光学性质鉴定物相^[3]。

针对体系中组分阴离子 BO_2^- 、 $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$ 、 CO_3^{2-} 、 HCO_3^- 难以采用化学分析方法来确定其真实浓度, 我们采用以 B_2O_3 计的总硼量, Na_2O 计的总碱度及 CO_2 计的总碳酸盐以及 $\text{Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ 的组成表示图来表示该四元体系。 B_2O_3 采用甘露醇法、 Na_2O 用标准酸溶液滴定; CO_2 气体容量法分析^[4]。实验证明所有方法均符合实验要求。

收稿日期 2001-04-17。收修改稿日期: 2001-07-23。

* 通讯联系人。

第一作者 李 君, 女, 35 岁, 副教授, 博士, 研究方向: 功能配合物和物理无机化学。

2 结果和讨论

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°C 和 15°C 时某些关键点的溶度数据列于表 1 中。该四元体系的溶度图采用 $\text{Na}_2\text{O} + \text{B}_2\text{O}_3 + \text{CO}_2 = 100$ 在三角形坐标纸上表示饱和溶液相应盐的组成, 称作溶度盐份图, 不过该体系只表示出三角坐标系中间的一部分区域; 再以 100 份总盐份相当的水量为纵坐标, 以 $\text{CO}_2 + \text{B}_2\text{O}_3 = 100$ 为横坐标绘出溶度水量图。该体系 0°C 和 15°C 时的溶度盐份图、溶度水量图分别绘制成图 1 和 2。

表 1 体系 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-NaHCO}_3\text{-NaBO}_2\text{-H}_2\text{O}$ 0°C 和 15°C 时关键点溶度数据

Table 1 Isothermal Solubility Data of some Key Points for System
 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-NaHCO}_3\text{-NaBO}_2\text{-H}_2\text{O}$ (0°C and 15°C)

$T/^\circ\text{C}$	No.	compn. of solution/(mass%)				n_t^b	equilibrium solids
		Na_2O	B_2O_3	CO_2	H_2O		
0	e_{100}	2.76	0.52	3.49	93.23		$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O} + \text{NaHCO}_3$
	e_{200}	7.24	8.24	0.00	84.52		$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O} + \text{NaBO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
	e_{300}	8.94	7.45	1.76	81.85		$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O} + \text{NaBO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
	e_{400}	4.72	0.00	4.25	91.03		$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O} + \text{NaHCO}_3$
	E_{100}	9.09	6.48	2.45	81.98		$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O} + \text{NaBO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
		9.08	7.18	1.99	81.75		
	E_{200}	4.81	0.46	3.98	90.75		$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O} + \text{NaHCO}_3 + \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
15		4.79	0.46	3.98	90.77		
	e_{115}	3.97	1.13	4.93	89.97	1.3465	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O} + \text{NaHCO}_3$
	e_{215}	8.43	9.57	0.00	82.00	1.3809	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O} + \text{NaBO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
	e_{315}	12.91	6.99	4.75	75.35	1.3910	$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O} + \text{NaBO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
	e_{415}	9.19	0.00	7.65	83.16	1.3681	$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O} + \text{NaHCO}_3$
	E_{115}	13.84	7.81	5.38	72.97	1.3923	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O} + \text{NaBO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
	E_{215}	9.32	1.07	7.15	82.46	1.3750	$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O} + \text{NaHCO}_3 + \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
		9.37	1.07	7.17	82.39	1.3752	

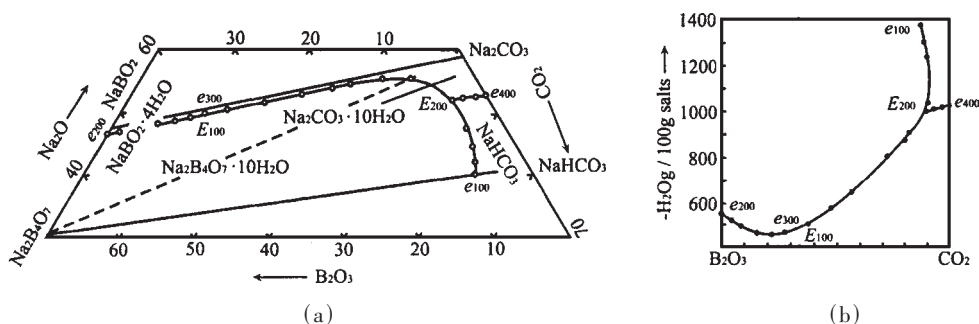


图 1 体系 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-NaHCO}_3\text{-NaBO}_2\text{-H}_2\text{O}$ 0°C 时的溶度盐份图和水含量图

Fig. 1 Salts-component diagram (a) and water-content diagram (b) of solubility for the system
 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-NaHCO}_3\text{-NaBO}_2\text{-H}_2\text{O}$ at 0°C

由图 1 和 2 可见, 该四元体系 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-NaHCO}_3\text{-NaBO}_2\text{-H}_2\text{O}$ 在 0°C 和 15°C 均属简单共饱型, 没有复盐形成。相应体系的等温溶度图中有 4 个组分盐 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 、 NaHCO_3 、 $\text{NaBO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 及 $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 的单饱和结晶区。这些单饱和区在四元体系内彼此由 5 条双饱和线相分隔, 对应于 2 个固相同时结晶析出, 分别是 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O} + \text{NaBO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($e_{200} E_{100}$, $e_{215} E_{115}$)、 $\text{NaBO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ($e_{300} E_{100}$, $e_{315} E_{115}$)、 $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O} +$

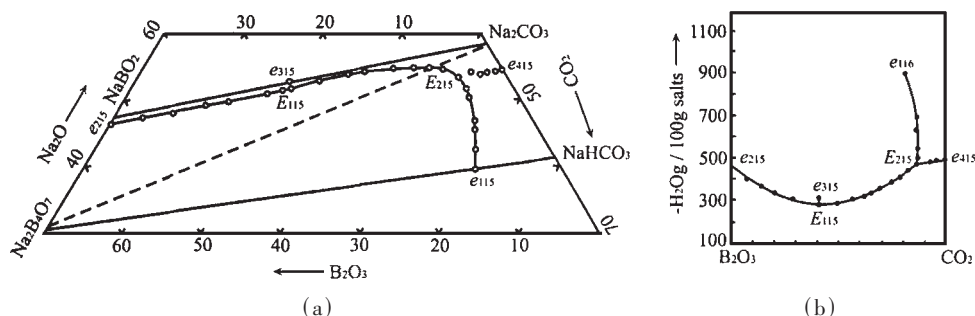
图 2 体系 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-NaHCO}_3\text{-NaBO}_2\text{-H}_2\text{O}$ 15°C 时的溶度盐份图和水量图

Fig. 2 Salts-component diagram (a) and water-content diagram (b) of solubility for the system

 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-NaHCO}_3\text{-NaBO}_2\text{-H}_2\text{O}$ at 15°C

NaHCO_3 ($e_{400} E_{200}$, $e_{415} E_{215}$)、 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ($E_{100} E_{200}$, $E_{115} E_{215}$) 及 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O} + \text{NaHCO}_3$ ($e_{100} E_{200}$, $e_{115} E_{215}$)。这 5 条单变量线(双饱和和线)交汇于两个四元无变量点(三饱和点) E_{100} 和 E_{115} 与 E_{200} 和 E_{215} , 分别相应于发生以下的发生的相反应:

饱和溶液 (E_{100} 和 E_{115}) = $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O} + \text{NaBO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$

饱和溶液 (E_{200} 和 E_{215}) = $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O} + \text{NaHCO}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$

实际上, 组分 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{-Na}_2\text{CO}_3$ 连线将四元体系又副分成 2 个简单四元体系, 相应体系的 2 个三饱和点恰好均落在析出固相的三角形之内, 因而它们应属于简单共饱型无变量点。水量图也呈现出上述相区对应的点、线、面关系, 不过, E_{100} 和 E_{115} 为水量线 3 降的走向, 而 E_{200} 和 E_{215} 为 2 降 1 升的走向。

其次, 四元体系中的组分 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{-Na}_2\text{CO}_3$ 连线, 在 0°C 和 15°C 时均与相应于它们的组份盐 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 的双饱线 $E_{100}\text{-}E_{200}$ 或 $E_{115}\text{-}E_{215}$ 相交。正如前述, 它是该四元体系的副分线, 当然也是所副分的 2 个次级四元体系的边界三元体系, 所有平衡相组及其组成都能反映在这个截面上。因此, 这个截面的确是一个三元体系, 这和文献报道三元体系 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-H}_2\text{O}$ 在 $0 \sim 15^\circ\text{C}$ 时的溶度图是一致的。

从相图上还可以指出, 发生的反应: $2\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O} = 4\text{NaBO}_2 + 2\text{NaHCO}_3$, 与作用盐对 $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 的单饱和区相毗邻, 以双饱线互相分隔, 这与交互体系及交互盐对的情形相似。借用同样概念, 可以认为这个盐对是反应中的稳定盐对, 同理 $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 对角线为稳定对角线。这种比拟应用来解释该四元体系的相关系和溶度图特征是非常有用和有效的。但应当强调指出, 该四元体系不是四元交互体系, 发生的反应是 2 种碳酸盐和硼酸盐形式的转变, 硼酸盐由四聚盐变为简单盐、碳酸盐由正盐变为酸式盐, 同时由于水参与反应, 反应的组成并不在盐分平面上, 作为体系 $\text{Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-CO}_2$ 三角形中的一部分, 因此四元体系的组分表示图亦不是正方形。

参 考 文 献

- [1] Hill L. M. *J. Chem. Soc.*, **1945**, **476**, 9.
- [2] CHEN Yun-Sheng(陈运生) Ed. *Physico-chemistry Analysis*(物理化学分析), Beijing: High Education Press, **1987**.

- [3] LI De-Hui(李德惠) *Photometry on Crystals*(晶体光学), Beijing: Geology Press, **1984**.
[4] Wuhan University(武汉大学) Ed. *In Chief Analysis Chemical Experiment, Third Edition*(分析化学实验, 第三版), Beijing: High Education Press, **1994**.

**Study on the Isothermal Solubility of
Na₂B₄O₇-Na₂CO₃-NaHCO₃-NaBO₂-H₂O System at 0, 15°C**

LI Jun YANG Qin ZHANG Feng-Xing* LI Heng-Xin

(Department of Chemistry, Shaanxi Province Key Laboratory of Physicoinorganic Chemistry,
Northwest University, Xi'an 710069)

The solubilities and the refractive indices of saturated solutions in the Na₂B₄O₇-Na₂CO₃-NaHCO₃-NaBO₂-H₂O system have been investigated for the first time at 0°C and 15°C. There are 4 crystallization fields corresponding to component salts or its hydrated, 5 double-saturated lines and 2 invariant points corresponding to (Na₂B₄O₇ · 10H₂O + NaBO₂ · 4H₂O + Na₂CO₃ · 10H₂O and Na₂B₄O₇ · 10H₂O + NaHCO₃ + Na₂CO₃ · 10H₂O) at 0°C and 15°C.

Keywords: solubility diagram phase equilibrium quaternary system borate