维普资讯 http://www.cqvip.com

研究简报

水热特性对 $MgO \cdot 3B_2O_3$-18% $MgSO_4$-H_2O 过饱和溶液析出固相的影响

周建国*,[1,2] 闫长领[1] 卢 雁[1] 夏树屏[3] 高世扬[1,2,3]

([1] 河南师范大学化学与环境科学学院, 新乡 453002)

([2] 兰州大学化学化工学院, 兰州 730000)

([3] 中国科学院盐湖研究所西安二部, 西安 710045)

关键词: 水热特性 过饱和溶液 硼镁石 结晶机制

分类号: O614.22 O613.8+1 O643.12

由于硼独特的化学性质, 硼氧酸盐中硼往往以聚合硼氧配阴离子的形式存在, 聚合硼氧配阴离子中硼的原子数相差很大, 由 1 个到 20 个以上, 从而形成多种多样的硼氧酸盐。如我国青藏高原盐湖卤水富含硼, 湖区已发现 12 种硼酸盐矿物, 其中 5 种是水合硼酸镁盐: 柱硼镁石($MgO \cdot B_2O_3 \cdot 3H_2O$), 多水硼镁石 ($2MgO \cdot 3B_2O_3 \cdot 15H_2O$), 库水硼镁石 ($2MgO \cdot 3B_2O_3 \cdot 15H_2O$), 三方硼镁石 ($MgO \cdot 3B_2O_3 \cdot 7.5H_2O$)和章氏硼镁石($MgO \cdot 2B_2O_3 \cdot 9H_2O$)。为了研究不同硼酸镁盐的形成条件, 高世扬等[1-3]对过饱和 $MgO \cdot nB_2O_3$-18% $MgSO_4$-H_2O 溶液体系低温常压下结晶动力学进行了大量研究, 但关于水热特性对 $MgO \cdot nB_2O_3$-18% $MgSO_4$-H_2O 过饱和溶液的结晶动力学影响的研究尚未见报道。为此, 我们在 120℃水热条件下, 对 $MgO \cdot 3B_2O_3$-18% $MgSO_4$-H_2O 过饱和溶液析出硼酸镁物相过程进行了研究, 发现结晶出不同于文献[1]报道的物质——球状和片状硼镁石, 其中球状硼镁石是一种新形状的硼镁石。对水热条件下 $MgO \cdot 3B_2O_3$-18% $MgSO_4$-H_2O 过饱和溶液结晶机制进行了探讨, 分析了水热特性对结晶机制的影响。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

$MgSO_4 \cdot 7H_2O$ 和 H_3BO_3(分析纯, 河南省焦作市化工三厂), 有溶解活性的 MgO 用碱式碳酸镁[$Mg(OH)_2 \cdot 4MgCO_3 \cdot 6H_2O$(分析纯, 天津市博迪化工有限公司)]在 650℃下灼烧 3h 制得, 所用水为二次蒸馏水。Perkin-Elmer683 红外光谱仪, KBr 压片。D8ADVANCE(BRUKER, axs, Cu 靶) X 射线仪, AMRAY-1000B 扫描电镜。

1.2 实验过程

1.2.1 水热实验

称取 127.74g $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ 置于 500mL 烧杯中, 加入 184.69g 水将烧杯置于可控温磁力搅拌器上在 40℃下搅拌, 使 $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ 溶解后, 加入 H_3BO_3 30.25g, 再分次加入 3.28g 活性 MgO, 搅拌直至溶解完全, 趁热用 4#砂芯漏斗过滤。取定量滤液于不锈钢高压反应釜中, 使其填充度为 60%, 密封后放入 120℃恒温箱。在 0~7d 期间每隔一天取一个样, 以后每周取一个样(一个反应釜为一个样)。

1.2.2 固相处理

水热实验结束后从烘箱中取出反应釜、冷却、过滤, 用乙醇水溶液(体积比 1:1)洗涤固相至无 SO_4^{2-}(用 $BaCl_2$ 检验), 然后依次用无水乙醇和无水乙醚各洗涤 2 次, 于室温下放置 1d 使之松散, 转入真空干燥箱中, 在低于 40℃下干燥至恒重。干燥恒重后的固相用文献[4]中的方法进行化学分析, 以铬黑 T 作指示剂, 用 EDTA 络合滴定镁; 加入甘露醇用 NaOH 滴定硼; 用 X 射线粉末衍射仪、FT-IR 光谱仪

收稿日期: 2003-05-28。收修改稿日期: 2003-07-07。

国家自然科学基金(No. 29971032), 河南省自然科学基金(No. 0111030200), 河南省高校青年骨干教师资助计划资助项目。

* 通讯联系人。E-mail: zhoujgwj@sina.com

第一作者: 周建国, 男, 39 岁, 副教授, 博士研究生; 研究方向: 硼酸盐化学。

维普资讯 http://www.cqvip.com

进行物相鉴定;用扫描电镜观察样品形貌。

2 结果与讨论

2.1 固相组成、结构及形貌

固相化学分析结果(表 1)(第 1d、第 2d 未发现固相析出)表明,随水热合成时间的延长,固相化学组成保持不变,MgO、B_2O_3、和 H_2O 的物质的量之比为 2:1:1 与硼镁石中它们的理论值相符。图 1 为代表性样品的 X 射线粉末衍射图,由图 1 知第 3d 时固相尚未完全形成晶体,第 7 d 到第 21d 固相已无明显变化,衍射图与标准图谱 70-1762 相符。图 2 为代表性样品的 FT-IR 光谱图,不同时间的 FT-IR 光谱图基本相同,特征吸收波数与文献[5]相符。图 3 为代表性样品的扫描电镜照片,结果表明固相有两种形貌——近似球形和不规则片状,其中球形硼镁石含量高、大小较均匀,平均粒径为 10μm。

表 1 固相化学组成

Table 1 Chemical Composition of Solid Phases

time	weight composition/%			molar ratio		
/d	MgO	B_2O_3	H_2O	$n(MgO)$:	$n(B_2O_3)$:	$n(H_2O)$
1	—	—	—	—	—	—
2	—	—	—	—	—	—
3	47.25	41.71	11.04	1.957	1	1.024
4	48.88	42.89	8.23	1.969	1	0.742
5	46.93	42.31	10.76	1.916	1	0.984
6	47.17	42.38	10.45	1.922	1	0.958
7	47.46	41.43	11.11	1.979	1	1.037
14	47.23	41.86	10.91	1.949	1	1.007
21	47.56	42.13	10.31	1.950	1	0.947

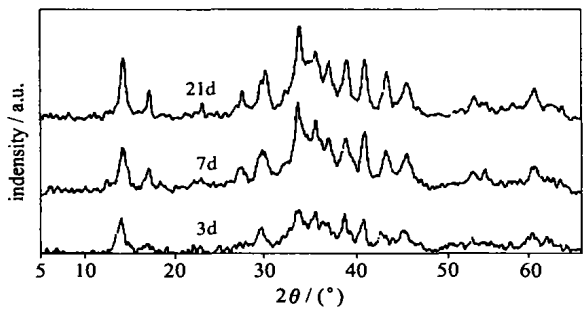

图 1 不同生长时间固相的 XRD 图

Fig. 1 XRD patterns of solid phases at different growth times

综合上述结果知,固相产物为硼镁石,其结构式为 $Mg_2[B_2O_4(OH)](OH)$,其中聚合硼氧配阴离子 $[B_2O_4(OH)]^{3-}$ 为角顶相连的双三角形结构[6]。

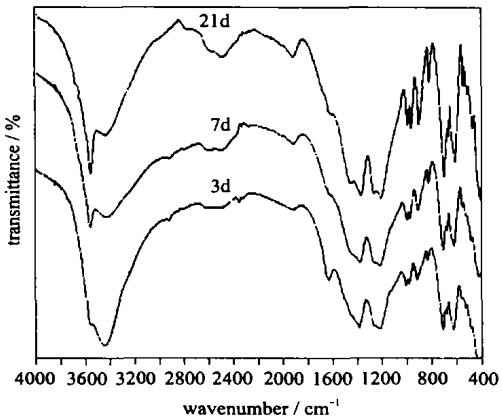

图 2 不同生长时间的固相的红外光谱图

Fig. 2 FT-IR spectra of solid phases at different growth times

2.2 硼镁石的水热合成机理及水热特性对合成机理的影响

2.2.1 硼镁石的合成机理

硼酸盐水溶液中存在有与固体硼酸盐中相同的聚合硼氧配阴离子[7],多种硼氧配阴离子之间存在着分布平衡[8]。因此,水热条件下硼酸盐水溶液中可能亦存在多种硼氧配阴离子的平衡分布,此平衡体系中存在双三角形 $[B_2O_4(OH)]^{3-}$ 离子。然而在水热条件下,该离子可能有相对较大的浓度,易使硼镁石达到饱和而析出。高世扬等[1-3]在低温常压下对各种硼氧酸盐的反应机理已有不少报道,对于水热条件下 $MgSO_4 \cdot 7H_2O$, H_3BO_3 和 MgO 溶于水的过程可能发生下列反应:

$$MgSO_4 \cdot 7H_2O(s) \rightleftharpoons [Mg(H_2O)_6]^{2+} + SO_4^{2-} + H_2O \quad (1)$$

$$H_3BO_3(s) + 2H_2O \rightleftharpoons [B(OH)_4]^- + H_3O^+ \quad (2)$$

$$MgO(s) + 2H_3O^+ + 3H_2O \rightleftharpoons [Mg(H_2O)_6]^{2+} \quad (3)$$

当 H_3BO_3 浓度较高时,$[B(OH)_4]^-$ 可能进一步缩聚成不同的硼氧配阴离子。硼镁石中存在 $[B_2O_4(OH)]^{3-}$ 结构单元,据此推测水热条件下硼镁石的结晶过程可能为:

$$2[B(OH)_4]^- \rightleftharpoons [B_2O_4(OH)]^{3-} + 2H_2O + H_3O^+ \quad (4)$$

$$[B_2O_4(OH)]^{3-} + 2[Mg(H_2O)_6]^{2+} \rightleftharpoons Mg_2[B_2O_4(OH)](OH)(s) + 10H_2O + H_3O^+ \quad (5)$$

2.2.2 水热特性对合成机理的影响

把水热条件下与 20℃ 常压情况下结晶机制[1]进行比较可以发现,在其它条件相同时,水热条件下析出产物的硼氧配阴离子的聚合度降低,由 $[B_6O_7(OH)_6]^{2-}$ 和 $[B_4O_5(OH)_4]^{2-}$ 降为

维普资讯 http://www.cqvip.com

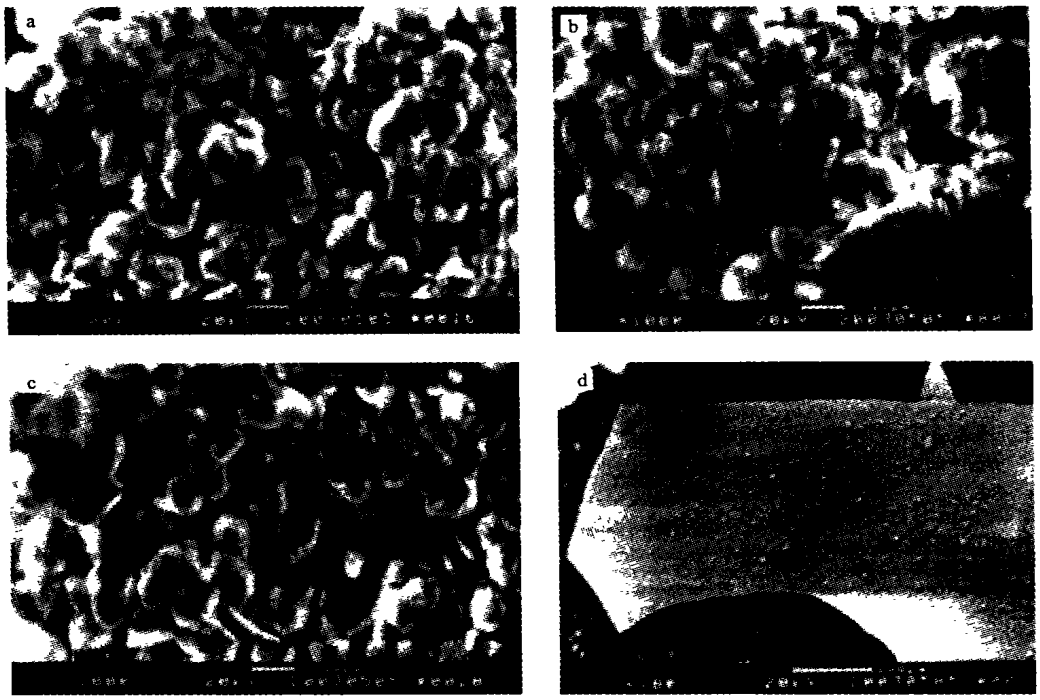

图 3　固相产物的扫描电镜照片

Fig. 3　Photos of scanning electron microscopy (SEM) of solid phases

a: 3d; b: 7d; c: 21d; d: sheet of 7d

$[B_2O_4(OH)]^{3-}$, 从而造成反应机理的不同。现对可能降低硼氧配阴离子聚合度的影响因素进行分析。

水热法是在密闭的反应容器中采用水溶液作为反应介质, 通过加热创造一个特殊的物理化学反应环境。水热溶液有以下特性[9]: (1) 水热溶液的粘度较常温常压下溶液的粘度约低 2 个数量级; (2) 水热溶液中水的介电常数明显下降; (3) 水热溶液中水的热扩散系数较常温常压下有较大的增加。水热溶液粘度的降低有对溶液的稀释效应, 因而使溶液显示出较低的表观浓度; 水热溶液中水介电常数的明显降低, 使得电介质不能更有效的分解, H_3BO_3 的离解程度下降, 溶液中 $[B(OH)_4]^-$ 的绝对浓度降低; 另外, 水热条件下水的热扩散系数的增加导致水热溶液较常温常压下有更大的对流驱动力, 使得 $[B(OH)_4]^-$ 离子迁移加剧, 不易聚合成聚合度较高的硼氧配阴离子。

总之, 由于上述各种因素导致 $[B(OH)_4]^-$ 表观浓度和绝对浓度的降低及聚合能力的减弱, 使水热条件下多聚硼氧配阴离子的平衡分布体系中, $[B_2O_4(OH)]^{3-}$ 离子具有相对较大的浓度, 从而生成含有 $[B_2O_4(OH)]^{3-}$ 结构单元的硼镁石。

参 考 文 献

[1] MA Yu-Tao(马玉涛), XIA Shu-Ping(夏树屏), GAO Shi-Yang(高世扬) *Wuli Huaxue Xuebao*(*Acta Phys. -Chim. Sin.*), **2001**, **17**(11), 1021.

[2] MA Yu-Tao(马玉涛), XIA Shu-Ping(夏树屏), GAO Shi-Yang(高世扬) *Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao*(*Chemical Journal of Chinese Universities*), **2002**, **23**(1), 18.

[3] MA Yu-Tao(马玉涛), XIA Shu-Ping(夏树屏), GAO Shi-Yang(高世扬) *Huaxue Yanjiu Yu Yingyong*(*Chemical Research and Application*), **2001**, **13**(6), 636.

[4] Qinghai Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Sciences (中国科学院青海盐湖研究所) *The Analytic Methods of Salt and Brine*(卤水和盐的分析方法), Beijing: Science Press, **1988**, p55, p289.

[5] LI Wu(李　武), GAO Shi-Yang(高世扬), XIA Shu-Ping (夏树屏) *Yanhu Yanjiu*(*J. Salt Lake Science*), **1996**, **4** (3 ~ 4), 43.

[6] XIE Xian-De(谢先德), ZHA Fu-Biao(查福标) *The Mineral Physics of Borate*(硼酸盐矿物物理学), Beijing: Earthquake Press, **1993**, p107.

[7] JIA Yong-Zhong, GAO Shi-Yang, LI Jun *Spectrochimica Acta*, **2000**, **Part A56**, 1291.

[8] LI Wu(李　武), LI Jun(李　军), LI Bing(李　冰), GAO

维普资讯 http://www.cqvip.com

Shi-Yang(高世扬), XIA Shu-Ping(夏树屏) *Yanhu Yanjiu* (*J. Salt Lake Science*), **1996, 4**(2), 18.

[9] SHI Er-Kang(施尔康), XIA Chang-Tai(夏长泰), WANG Bu-Guo(王步国), ZHONG Wei-Zhuo(仲维卓) *Wuji Cailiao Xuebao* (*Journal of Inorganic Materials*), **1996, 11**(2), 18.

The Effects of Hydrothermal Properties on the Solid Phases from $MgO \cdot 3B_2O_3$-18%$MgSO_4$-H_2O Supersaturated Solution

ZHOU Jian-Guo*[1,2] YAN Chang-Ling[1] LU Yan[1] XIA Shu-Ping[3] GAO Shi-Yang[1,2,3]

([1] *College of Chemistry and Environmental Science, Henan Normal University, Xinxiang* 453002)

([2] *College of Chemistry and Chemical Engineering, Lanzhou University, Lanzhou* 730000)

([3] *Xi' an Branch, Institute of Salt Lake, Chinese Academy of Science, Xi' an* 710043)

The supersaturated solution of $MgO \cdot 3B_2O_3$-18%$MgSO_4$-H_2O was prepared and then reacted under hydrothermal condition at 120℃. The solid phases of the different time were identified by means of chemical analysis, XRD, FT-IR, SEM. The results show that the solid phases are spherical and sheet szaibelyite, which is different from those of non-hydrothermal condition. On these grounds we suggested the crystallization mechanism of szaibelyite under the hydrothermal condition and then discussed the effects of hydrothermal properties on the crystallization mechanism.

Keywords: **hydrothermal property** **supersaturated solution** **szaibelyite** **crystallization mechanism**