

# 三元体系 $Mg^{2+}/Cl^{-}$ , Borate-H<sub>2</sub>O 25℃ 相关系和溶液性质的研究

毕渭滨 孙 柏 宋彭生 诸葛芹

(中国科学院青海盐湖研究所, 西宁 810008)

**摘要** 用等温溶解法测定了  $Mg^{2+}/Cl^{-}$ , Borate-H<sub>2</sub>O 三元体系 25℃ 时的溶解度, 此三元体系等温溶解度图为简单共饱型, 它的平衡固相分别为三方硼镁石 ( $Mg_2B_{12}O_{20} \cdot 15H_2O$ ) 和  $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ , 未产生新的复盐或固溶体。拟合了  $MgB_6O_{10}$  随  $MgCl_2$  浓度变化的溶解度曲线方程, 并且对平衡溶液的物化性质(密度、粘度、折光率、电导、pH 值)进行了测定, 用半经验公式描述了一些物化性质随浓度的变化规律, 结果令人满意。

**关键词** 水盐体系 溶解度 硼酸盐 物化性质

我国青藏高原以拥有众多富含硼、锂的盐湖而闻名于世, 绝大多数盐湖卤水可以认为是  $Li^{+}, Mg^{2+}/Cl^{-}, SO_4^{2-}, Borate-H_2O$  体系, 对于我国特有的富含硼、锂的盐湖复杂卤水体系的一些次级体系的相关系研究, 在我们以往的研究工作中已做过报导<sup>[1-5]</sup>, 本文对  $Mg^{2+}/Cl^{-}$ , Borate-H<sub>2</sub>O 三元体系 25℃ 相关系研究进行报道。

硼酸根(Borate)是由正硼酸根  $[B(OH)_4]^{-}$  和正硼酸  $[B(OH)_3]$  按一定比例聚合而成的硼氧络阴离子。由于在不同的 pH 值、盐类、总硼浓度下, 硼氧络阴离子的聚合比例不同, 因此对于不同的水盐体系, 硼酸盐的存在形式也不一样。在本研究中, 选定三方硼镁石 (Macallisterite,  $Mg_2B_{12}O_{20} \cdot 15H_2O$  或  $MgB_6O_{10} \cdot 7.5H_2O$ ) 为镁硼酸盐的平衡固相。

## 实 验 部 分

### 1 实验试剂和仪器

水: 经离子交换和蒸馏的纯水, pH=6.60, 电导率在  $1 \times 10^{-6} S \cdot m^{-1}$  以下, 实验中试剂重结晶、合成硼酸盐、配制平衡料液均用此水。氯化镁  $MgCl_2 \cdot 6H_2O$  试剂(A. R.) 经一次重结晶, 在 70℃ 的干燥箱中干燥后备用。三方硼镁石: 系实验室合成产物, 化学成分为(质量百分数):  $MgO = 10.54; B_2O_3 = 54.49; H_2O = 34.97; B_2O_3/MgO$ (摩尔比) = 2.987, (理论值分别为 10.49, 54.35, 35.16 和 3.000)。经 X-射线粉晶衍射、热分析和红外吸收光谱鉴定与三方硼镁石一致<sup>[6]</sup>。

偏光显微镜, 阿贝折射仪, 粘度计, 平衡管, 恒温水浴(波动  $\leq 0.03^\circ C$ )。

## 2 实验装置及方法

体系的研究是采用等温溶解度法进行,所有实验装置和操作方法同前<sup>[3]</sup>。尽管三方硼镁石在 25℃MgO—B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—H<sub>2</sub>O 体系中是一种不相称溶解的固相,易发生相转化生成章氏硼镁石(Hungfiasoite, MgB<sub>4</sub>O<sub>7</sub>·9H<sub>2</sub>O)。但在 Mg<sup>2+</sup>/Cl<sup>-</sup>, Borate—H<sub>2</sub>O 体系中,由于溶液中 MgCl<sub>2</sub> 的存在且达到一定浓度时,可以阻滞这种转化,使得三方硼镁石为稳定平衡固相,实验研究成为可能。文中所有的液相组成均是经半个月以上搅拌,经 2 次或多次取样确认组成不变时的浓度值。

## 3 化学分析方法

液、固相样品中的硼是在甘露醇存在下以碱量法测定,以 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 表示的。MgO 以甲基红为指示剂酸量法测定。同时分别测定液固相样品中的 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 MgO 浓度,计算 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/MgO(摩尔比),以考察溶解过程中三方硼镁石是否发生转化。固相中的盐依靠湿渣法和浸油法显微镜镜下鉴定来确定,硼酸盐由化学分析确定组成与湿渣法相结合,氯用汞量法测定,镁用 EDTA 络合法滴定。

液相性质的测定方法同前文<sup>[1-3]</sup>。溶解度及液相性质测定是在 25℃ 恒温下进行。

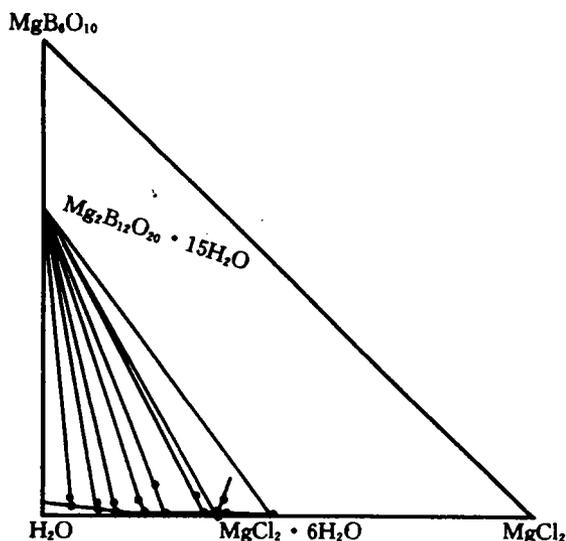


图 1. 三元体系 Mg<sup>2+</sup>/Cl<sup>-</sup>, Borate—H<sub>2</sub>O 25℃ 溶解度等温图

## 实验结果

对三元体系 Mg<sup>2+</sup>/Cl<sup>-</sup>, Borate—H<sub>2</sub>O 25℃ 溶解度进行了研究,同时测定了平衡溶液的有关物化性质,结果列在表 1 中。

溶解度等温线由两条溶解度分支组成,分别对应于三方硼镁石和 MgCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O 的结晶区,共饱和点组成为: MgB<sub>6</sub>O<sub>10</sub> 0.59%, MgCl<sub>2</sub> 35.426%。在上述体系中,没有发生原始组份的脱水作用,也没有形成复盐或固溶体。

平衡溶液的密度、折光率、粘度随 MgB<sub>6</sub>O<sub>10</sub> 浓度的上升, MgCl<sub>2</sub> 浓度的下降而下降,但是电导、pH 值却有一个极值,电导有极大值, pH 在共饱点有极小值。

## 结果讨论

### 1 溶解度等温线

在三元体系 Mg<sup>2+</sup>/Cl<sup>-</sup>, Borate—H<sub>2</sub>O 中,随着液相 MgCl<sub>2</sub> 浓度的增加, MgB<sub>6</sub>O<sub>10</sub> 的浓度减

小,即  $MgCl_2$  对后者有盐析作用。目前尚难以用机理模型对这种相互作用关系进行研究,若以质量摩尔浓度  $m_0$ 、 $m_1$  表示体系中的  $MgB_6O_{10}$ 、 $MgCl_2$  溶解度,则对于  $Mg^{2+}/SO_4^{2-}$ 、Borate— $H_2O$  体系可以拟合成如下方程:

$$m_0 = a_0 + a_1 \times m_1 + a_2 \times (m_1)^2 \quad (1)$$

式中  $a_0 = 0.09243$ ,  $a_1 = -0.01813$ ,  $a_2 = -0.0118$ ,  $a_3 = 0.00176$ , 计算值与测定值的对比列在表 2 中,偏差的绝对值对  $MgCl_2$  不大于 0.0026m。

## 2 平衡溶液的性质

表 1 三元体系 25℃时溶解度和液相物化性质

No	Composition of Solution(w/w)		Wet Residue of Solution(w/w)		Propriet of solution				Solid Phases	
	$MgB_6O_{10}$	$MgCl_2$	$MgB_6O_{10}$	$MgCl_2$	$d/kg \cdot m^{-3}$	D	$\eta/P \cdot s \times 10^{-3}$	$k/S \cdot m^{-3}$		pH
1	0.000	35.581	—	—	1335.5	1.4319	12.537	7.79	4.82	Bi
2	0.066	35.631	—	—	—	—	—	—	—	Bi
3	0.307	35.524	0.326	36.056	1337.4	1.4319	12.829	7.83	3.89	Bi
4	0.590	35.426	3.298	36.357	1339.1	1.4324	13.331	7.55	3.78	Bi+Mac
5	0.639	35.234	46.045	10.641	—	—	—	—	—	Mac
6	0.613	32.793	4.470	31.039	1312.1	1.4248	8.568	9.35	4.18	Mac
7	0.647	28.266	—	—	1263.2	1.4107	5.297	12.88	4.91	Mac
8	0.718	24.523	6.818	22.143	1226.0	1.3999	3.781	14.11	5.40	Mac
9	0.865	20.110	3.887	19.175	1184.2	1.3874	2.688	15.09	5.93	Mac
10	1.096	14.734	2.263	14.475	1136.1	1.3732	1.922	14.36	6.55	Mac
11	1.302	11.145	2.662	10.910	1104.7	1.3634	1.588	12.72	6.90	Mac
12	1.656	5.832	3.115	5.686	1060.8	1.3506	1.249	8.42	7.56	Mac
13	1.806	3.043	3.122	2.963	1038.3	1.3439	1.104	4.85	7.91	Mac
14	1.852	3.033	—	—	—	—	—	—	—	Mac
15	2.125	0.507	2.531	0.510	1019.9	1.3376	1.006	1.34	8.25	Mac
16	2.185	0.007	—	—	1016.1	1.3363	0.994	0.54	8.43	Mac
17	2.313	0.000	4.285	0.000	1017.1	1.3368	0.988	0.55	8.45	Mac

★ Bi:  $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ ; Mac:  $Mg_2B_{12}O_{20} \cdot 15H_2O$

表 2 三元体系 25℃溶解度、液相密度和折光率计算值和实测值的对比

No	$MgCl_2/m$		$MgB_6O_{10}/m$		$d_{25}/kg \cdot m^{-3}$			$D_{25}$		
	Del.	Cal.	Del.	Cal.	Del.	Cal.	Difference	Del.	Cal.	Difference
1	5.8013	—	—	—	1335.5	1335.3	-0.2	1.4319	1.4317	-0.0001
2	5.8198	0.0041	—	—	—	1336.6	—	—	1.4320	—
3	5.8144	0.0192	—	—	1337.4	1338.2	0.8	1.4319	1.4320	0.0001
4	5.8153	0.0370	0.0396	-0.0026	1339.1	1340.4	1.3	1.4324	1.4321	-0.0003
5	5.7707	0.0400	0.0394	0.0006	1339.1	1338.9	0.2	1.4324	1.4316	-0.0008
6	5.1721	0.0369	0.0372	-0.0003	1312.1	1312.0	-0.0	1.4248	1.4247	-0.0001
7	4.1762	0.0365	0.0368	-0.0003	1263.2	1264.5	1.3	1.4107	1.4119	0.0012
8	3.4452	0.0385	0.0390	-0.0005	1226.0	1227.0	1.0	1.3999	1.4015	0.0016
9	2.6728	0.0439	0.0438	0.0001	1184.2	1184.8	0.6	1.3874	1.3895	0.0021
10	1.8385	0.0523	0.0521	0.0002	1136.1	1135.9	-0.2	1.3732	1.3750	0.0018
11	1.3370	0.0597	0.0588	0.0008	1104.7	1104.9	0.2	1.3634	1.3655	0.0021
12	0.6621	0.0719	0.0706	0.0012	1060.8	1061.0	0.2	1.3506	1.3516	0.0010
13	0.3359	0.0762	0.0782	-0.0020	1038.3	1038.2	-0.0	1.3439	1.3443	0.0004
14	0.3350	0.0782	0.0782	-0.0000	1038.3	1038.6	0.3	1.3439	1.3443	0.0004
15	0.0546	0.0876	0.0876	0.0000	1019.9	1019.7	-0.2	1.3376	1.3379	-0.0003
16	0.0008	0.0896	0.0919	-0.0022	1016.1	1016.0	-0.0	1.3363	1.3367	0.0004
17	0.0000	0.0950	0.0924	0.0026	1017.1	1017.1	0.0	1.3368	1.3368	-0.0000

## 2.1 密度:

溶液的密度用我们曾使用并提出其理论根据的方程<sup>[3]</sup>(2)加以计算

$$\ln(d_{25}/d_0) = \sum A_i \times W_i \quad (2)$$

式中  $d_{25}$  和  $d_0$  分别是同温度下溶液和纯水的密度, 25 C 时  $d_0 = 997.07 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ ;  $W_i$  为溶液中第  $i$  种溶质的百分比浓度;  $A_i$  为该盐的特征系数。根据本工作得到  $\text{MgB}_6\text{O}_{10}$  和  $\text{MgCl}_2$  的  $A$  值分别为 0.00859 和 0.00821。使用这二个系数和溶液组成, 可以计算出三元体系各点溶液的密度, 其结果列在表 2 中, 最大偏差的绝对值为  $1.3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ , 相对偏差只有 0.10%, 结果令人满意。

## 2.2 折光率:

溶液的折光率按我们提出的方程<sup>[3]</sup>(3)进行计算

$$\ln(d_{25}/d_0) = \sum B_i \times W_i \quad (3)$$

式中  $d_{25}$  是该温度下的折光率, 常数  $d_0 = 1.33389$ ;  $W_i$  为溶液中第  $i$  种溶质浓度的质量分数;  $B_i$  为对于该盐的特征系数, 可以由二元体系溶液的折光率数据求得, 根据本工作, 得到  $\text{MgB}_6\text{O}_{10}$ 、 $\text{MgCl}_2$  的系数  $B_i$  分别为 0.000942 和 0.00199。使用这二个系数和溶液的组成计算出该三元体系各点的折光率, 结果列于表 2 中, 最大偏差的绝对值为 0.0021, 相对偏差只有 0.15%, 计算值与实测值吻合得很好。

## 参 考 文 献

- [1] 宋彭生, 杜宪惠, 许恒存, 三元体系  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7 - \text{Li}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$  25 C 相关性和溶液物化性质研究, 科学通报, 1983, (2): 106—110.
- [2] 宋彭生, 杜宪惠, 四元体系  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7 - \text{Li}_2\text{SO}_4 - \text{LiCl} - \text{H}_2\text{O}$  25 C 相关性和溶液物化性质研究, 科学通报, 1986, (3): 309—211.
- [3] 宋彭生, 杜宪惠, 孙柏, 三元体系  $\text{MgB}_6\text{O}_{10} - \text{MgSO}_4 - \text{H}_2\text{O}$  25 C 相关性和溶液物化性质研究, 科学通报, 1987, (19): 1492—1495.
- [4] 宋彭生, 付宏安, 无机化学学报, 1991, 7(3): 344.
- [5] 凌云, 陈敬清, 宋彭生, 某些镁硼酸盐的溶解转化及盐湖卤水次级体系 25 C 相关性的研究, 硕士学位论文, 中国科学院盐湖研究所, 1987 年 4 月.
- [6] 何法明, 刘世昌, 白崇庆等, 盐类矿物鉴定工作方法手册, 化学工业出版社, 1988 年: 365.

# Study on Phase Diagram of $\text{Mg}^{2+}/\text{Cl}^-$ , Borate— $\text{H}_2\text{O}$ Ternary System at 25 °C

Bi Weibin Sun Bai Song Pensheng Zhu Geqin  
(Qinghai Institute of salt Lake, Academia Sinica, Xining 810008)

## Abstract

The solubilities of  $\text{Mg}^{2+}/\text{Cl}^-$ , Borate— $\text{H}_2\text{O}$  ternary system at 25 °C has been determined by the isothermal method. This system is of a simple eutonic type. Its phase diagram consists of two solubility branches and two crystallization fields corresponding to  $\text{Mg}_2\text{B}_{12}\text{O}_{20} \cdot 15\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . The solubility line of  $\text{MgB}_6\text{O}_{10}$  is expressed in terms of the molality of  $\text{MgCl}_2$ . Furthermore, some physico—chemical properties of solutions such as density, refractive index, viscosity, conductivity, and pH were determined. Two equations were used to correlate density and refractive index with composition. Differences between measured and calculated values are less than 0.10% for density, 0.15% for the later.

**Keywords** Phase equilibrium, Solubility, Borate, Physico—chemical properties.