

水热条件硼酸镁盐过饱和和水溶液的相转化*

周建国^{1,2} 闫长领¹ 卢雁¹ 高世扬^{1,2,3} 夏树屏³

(¹ 河南师范大学化学与环境科学学院, 新乡 453002; ² 兰州大学化学系, 兰州 730000;

³ 中国科学院盐湖研究所西安二部, 西安 710043)

摘要 针对中国盐湖硼资源特点, 模拟合成 $\text{MgO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 过饱和溶液, 在 120 °C 水热条件下对固相析出的过程进行跟踪. 析出固相采用化学分析方法、X 射线衍射、红外光谱进行物相鉴定. 对析出固相的相转化反应机理进行了探讨, 结合有关实验分析了 MgSO_4 对固相析出的影响.

关键词: 水热条件, 过饱和溶液, 硼酸镁盐, 相转化

中图分类号: O643.1

目前, 青藏高原盐湖湖区已发现 12 种硼酸盐矿物, 其中 5 种是水合硼酸镁盐^[1]. 为了探索不同硼酸镁盐的形成条件, 高世扬等^[1-3]对室温下 $\text{MgO} \cdot n\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 18\% \text{MgCl}_2(\text{MgSO}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$ 过饱和溶液的结晶动力学进行了大量研究. 我们^[4]曾对水热条件下 $\text{MgO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 18\% \text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 过饱和溶液析出固相进行了研究, 得出了与常温常压完全不同的结果. 为了弄清水热条件下矿化剂 MgSO_4 对析出固相的影响, 本文对 $\text{MgO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 过饱和溶液水热条件下析出固相过程进行跟踪, 并与 $\text{MgO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 18\% \text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 过饱和溶液体系相比较, 发现两种过饱和溶液体系析出固相过程有很大差异.

1 实验部分

1.1 主要试剂与仪器

H_3BO_3 (分析纯); MgO 用碱式碳酸镁 (分析纯) 在 650 °C 下灼烧 3 h 制得; 水为二次蒸馏水. Perkin-Elmer 红外光谱仪, KBr 压片; D8ADVANCE (BRUKER, axs, Cu 靶) X 射线衍射仪.

1.2 实验过程及物相分析

称取 54.414 g H_3BO_3 溶于 450 mL 水, 于 50 °C 下进行搅拌, 分次加入 5.904 g MgO , 搅拌至完全溶解, 趁热用 #4 砂芯漏斗过滤. 取一定量滤液于高压反应釜中 (填充度 60%), 密封后放入 120 °C 恒温箱. 间隔一定时间取样冷却、过滤, 依次用乙醇水溶液、无水乙醇和无水乙醚洗涤固相各二次, 转入真

空干燥箱, 在低于 40 °C 下干燥至恒重. 固相用文献 [5] 中的方法进行化学分析; 用 X 射线衍射仪、FT-IR 光谱仪进行物相鉴定.

2 结果与讨论

2.1 析出固相的组成、结构

固相 X 射线衍射谱 (图 1) 表明: 18 h 前析出的固相为无定形, 20 h 后有结晶相析出, 其 X 射线谱与标准图谱 70-1762 (C) 相符, 产物为晶状硼镁石 ($\text{Mg}_2[\text{B}_2\text{O}_4(\text{OH})]\text{OH}$).

综合 XRD 谱、固相化学分析结果 (表 1)、IR 谱 (图 2) 并参考相关文献^[6-7], 推断出反应过程大致可分为四个阶段.

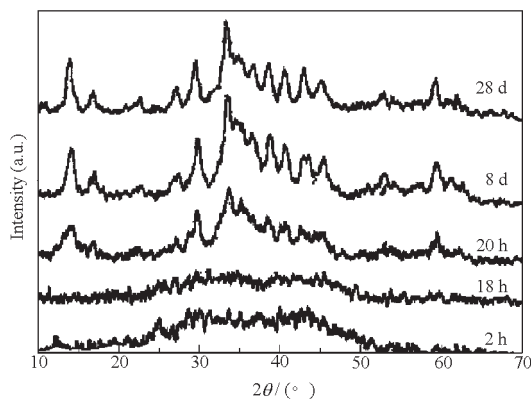


图 1 不同时间析出固相的 XRD 图谱

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

表 1 析出固相化学组成(质量分数, w)Table 1 Chemical composition (mass fraction, w) of solid phases

| Time | Composition (w) | | | Molar ratio | Formula |
|------|---------------------|-------------------------------|------------------|---|---|
| | MgO | B ₂ O ₃ | H ₂ O | $n(\text{MgO}): n(\text{B}_2\text{O}_3): n(\text{H}_2\text{O})$ | |
| 2 h | 0.2110 | 0.5583 | 0.2307 | 2: 3.063: 5.031 | |
| 6 h | 0.2090 | 0.5538 | 0.2372 | 2: 3.067: 5.082 | 2MgO · 3B ₂ O ₃ · 5H ₂ O |
| 10 h | 0.2133 | 0.5538 | 0.2329 | 2: 3.005: 4.889 | |
| 12 h | 0.2374 | 0.5031 | 0.2595 | 2: 2.453: 4.896 | |
| 14 h | 0.2350 | 0.4965 | 0.2685 | 2: 2.446: 5.117 | 2MgO · 3B ₂ O ₃ · 5H ₂ O |
| 16 h | 0.2444 | 0.4684 | 0.2872 | 2: 2.219: 5.263 | + MgO · B ₂ O ₃ · 3H ₂ O |
| 18 h | 0.2452 | 0.4659 | 0.2889 | 2: 2.200: 5.276 | |
| 20 h | 0.4211 | 0.4317 | 0.1472 | 2: 1.187: 1.563 | |
| 1 d | 0.4493 | 0.4202 | 0.1305 | 2: 1.083: 1.300 | MgO · B ₂ O ₃ · 3H ₂ O |
| 3 d | 0.4353 | 0.4268 | 0.1379 | 2: 1.135: 1.419 | + 2MgO · B ₂ O ₃ · H ₂ O |
| 8 d | 0.4413 | 0.4261 | 0.1326 | 2: 1.118: 1.346 | |
| 12 d | 0.4683 | 0.4240 | 0.1076 | 2: 1.048: 1.029 | 2MgO · B ₂ O ₃ · H ₂ O |
| 28 d | 0.4688 | 0.4221 | 0.1091 | 2: 1.043: 1.042 | |

Note: water values obtained by subtraction, h: hour, d: day

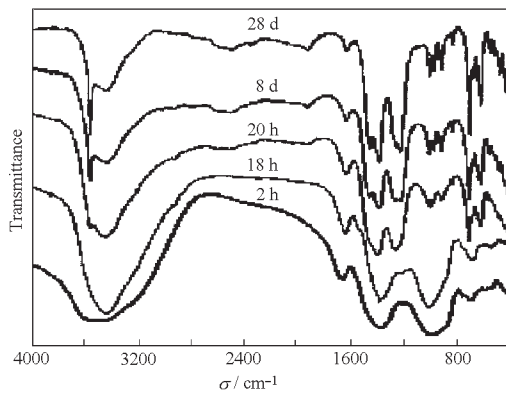


图 2 不同时间析出固相的 IR 图谱

Fig. 2 IR patterns of separated solid phases at different times

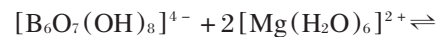
第一阶段: 析出 $2\text{MgO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. 反应时间从 2h 到 10h, 析出的固相为无定形、介稳相. 第二阶段: $2\text{MgO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 向 $\text{MgO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 相转化. 反应时间从 12 h 到 18 h, 为两相共存期, 新固相亦为无定形、介稳相. 第三阶段: 无定形 $\text{MgO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 向晶态 $2\text{MgO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的相转化. 反应时间从 20 h 至 8 d, 亦为两种固相共存期, 新固相为晶体、稳定相. 第四阶段: 析出 $2\text{MgO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 晶体, 转化完全. 该阶段从 12 d 到 28 d, 只有晶状硼镁石存在.

2.2 相转化反应机理

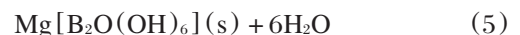
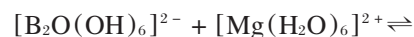
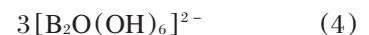
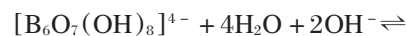
高世扬等^[1-3]对硼酸镁盐反应机理已有不少报导, 结合本文实验结果和相关文献^[8-10], 提出相转化

的可能的反应机理如下.

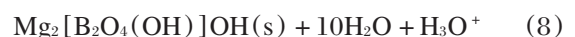
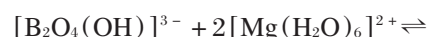
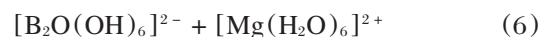
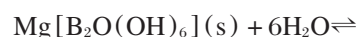
开始阶段, H_3BO_3 和 MgO 溶于水发生反应形成 $[\text{B}(\text{OH})_4]^-$ 和 $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$. 由于 H_3BO_3 浓度较高, $[\text{B}(\text{OH})_4]^-$ 可能进一步缩聚成 $[\text{B}_6\text{O}_7(\text{OH})_8]^{4-}$, 后者与 $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ 结合生成介稳相 $\text{Mg}_2[\text{B}_6\text{O}_7(\text{OH})_8] \cdot \text{H}_2\text{O}$, 达到饱和而析出:



第二阶段介稳相 $\text{Mg}_2[\text{B}_6\text{O}_7(\text{OH})_8] \cdot \text{H}_2\text{O}$ 溶解转化, 然后析出另一种介稳相 $\text{Mg}[\text{B}_2\text{O}(\text{OH})_6]$:



第三阶段介稳相 $\text{Mg}[\text{B}_2\text{O}(\text{OH})_6]$ 溶解转化, 析出稳定相 $\text{Mg}_2[\text{B}_2\text{O}_4(\text{OH})]\text{OH}$:



2.3 MgSO_4 对硼酸镁盐析出的影响

通过与相同水热条件下 $\text{MgO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3$ -18% MgSO_4 - H_2O 过饱和溶液析出固相的过程相比较, 我

们发现, MgSO_4 对固相析出的过程有两种影响. 一是使析出固相的时间推迟, 二是抑制 $\text{Mg}_2[\text{B}_6\text{O}_7(\text{OH})_8] \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Mg}[\text{B}_2\text{O}(\text{OH})_6]$ 的析出. 这可能是由于 MgSO_4 对硼酸镁盐的盐溶作用^[11], 使得各种硼酸镁盐的溶解度变大, 因而固相析出的时间推迟; 又由于 MgSO_4 对 $\text{Mg}_2[\text{B}_6\text{O}_7(\text{OH})_8] \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Mg}[\text{B}_2\text{O}(\text{OH})_6]$ 增溶作用相对于 $\text{Mg}_2[\text{B}_2\text{O}_4(\text{OH})]\text{OH}$ 较大, 使得前二者不能饱和而析出, 故 $\text{MgO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3$ -18% MgSO_4 - H_2O 过饱和溶液只析出 $\text{Mg}_2[\text{B}_2\text{O}_4(\text{OH})]\text{OH}$.

References

- 1 Ma, Y. T.; Xia, S. P.; Gao, S. Y. *Acta Phys.-Chim. Sin.*, **2001**, **17** (11): 1021 [马玉涛, 夏树屏, 高世扬. 物理化学学报 (*Wuli Huaxue Xuebao*), **2001**, **17**(11): 1021]
- 2 Ma, Y. T.; Xia, S. P.; Gao, S. Y. *Chemical J. Chinese Universities*, **2002**, **23**(1): 18 [马玉涛, 夏树屏, 高世扬. 高等学校化学学报 (*Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao*), **2002**, **23**(1): 18]
- 3 Ma, Y. T.; Xia, S. P.; Gao, S. Y. *Chemical J. Chinese Universities*, **2002**, **23**(9): 1753 [马玉涛, 夏树屏, 高世扬. 高等学校化学学报 (*Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao*), **2002**, **23**(9): 1753]
- 4 Zhou, J. G.; Yan, C. L.; Lu, Y.; Xia, S. P.; Gao, S. Y. *Chinese J. Inorganic Chem.*, **2003**, **19**(12): 1335 [周建国, 闫长领, 卢雁, 夏树屏, 高世扬. 无机化学学报 (*Wuji Huaxue Xuebao*), **2003**, **19**(12): 1335]
- 5 Qinghai Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Science. The analysis methods of salt and brine. Beijing: Science Press, 1988: 55, 289 [中国科学院青海盐湖研究所. 卤水和盐的分析方法. 北京: 科学出版社, 1988: 55, 289]
- 6 Li, J.; Xia, S. P.; Gao, S. Y. *Spectrochimica Acta A*, **2000**, **51**: 519
- 7 Li, W.; Gao, S. Y.; Xia, S. P. *J. Salt Lake Science*, **1996**, **4** (2): 43 [李武, 高世扬, 夏树屏. 盐湖研究 (*Yanhu Yanjiu*), **1996**, **4**(2): 43]
- 8 Liu, Z. H.; Hu, M. C.; Fan, C. *Chemical Research and Application*, **2000**, **12**(4): 424 [刘志宏, 胡满成, 范承. 化学研究与应用 (*Huaxue Yanjiu Yu Yingyong*), **2000**, **12**(4): 424]
- 9 Li, W.; Li, J.; Li, B. *J. Salt Lake Science*, **1996**, **4**(2): 18 [李武, 李军, 李冰. 盐湖研究 (*Yanhu Yanjiu*), **1996**, **4**(2): 18]
- 10 Liu, Z. H.; Xia, S. P.; Gao, S. Y. *Chemical J. Chinese Universities*, **1999**, **20**(2): 186 [刘志宏, 夏树屏, 高世扬. 高等学校化学学报 (*Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao*), **1999**, **20**(2): 186]
- 11 Song, P. S.; Du, X. H.; Sun, B. *Chin. Sci. Bull.*, **1987**, **19**: 1492 [宋彭生, 杜宪惠, 孙柏. 科学通报 (*Kexue Tongbao*), **1987**, **19**: 1492]

Phase Transformation of Supersaturated Solution of $\text{MgO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3$ - H_2O under Hydrothermal Condition*

Zhou Jian-Guo^{1,2} Yan Chang-Ling¹ Lu Yan¹ Gao Shi-Yang^{1,2,3} Xia Shu-Ping³

(¹ College of Chemistry and Environmental Science, Henan Normal University, Xinxiang 453002; ² Department of Chemistry, Lanzhou University 730000; ³ Xi'an Branch, Institute of Salt Lake, Chinese Academy of Science, Xi'an 710043)

Abstract Supersaturated solution of $\text{MgO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3$ - H_2O was prepared and kept under hydrothermal condition at 120 °C. The solid phases separated from $\text{MgO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3$ - H_2O supersaturated solution were identified by means of chemical analysis, XRD and IR. The process was a phase transformation of Mg-borates. Two amorphous intermediate-products are $2\text{MgO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ and $\text{MgO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ and the final product is the crystalline $2\text{MgO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. The mechanism of phase transformation was proposed and the function of MgSO_4 in the supersaturated solution of $\text{MgO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3$ -18% MgSO_4 - H_2O was discussed.

Keywords: Hydrothermal condition, Supersaturated solution, Mg-borate, Phase transformation

Received: July 9, 2003; Revised: October 15, 2003. Correspondent: Zhou Jian-Guo (E-mail: zhoujgwj@sina.com; Tel: 0373-3326335).

* The Project Supported by NSFC(20271051) and NSFHN(0111030200) and The Program of Young Backbone Teachers in Higher Education Institutions of Henan Province