

## 模拟合成盐卤与盐酸反应的热化学研究\*

李 武\*\* 高世扬 曾忠民 夏树屏  
(中国科学院青海盐湖研究所, 西宁 810008)

关键词: 四硼酸镁, 氯化镁溶液, 量热测定, 反应机制

青藏高原新类型盐湖卤水日晒蒸发过程中硼酸盐在浓缩卤水中富集<sup>[1]</sup>, 我们在前文<sup>[2]</sup>中曾报道天然浓缩盐卤中硼酸盐是以“四硼酸盐”的综合统计形式存在, 当盐卤浓缩到氯化镁共饱和时, 可视为  $MgO-B_2O_3-MgCl_2-H_2O$  四元体系中的一个特定的三元体系  $MgO \cdot 2B_2O_3-MgCl_2-H_2O$ . 该四元体系 20 °C 热力学非平衡态液固相图<sup>[3]</sup>与 25 °C 热力学平衡态相图<sup>[4]</sup>存在较大差别. 由于聚合硼氧配阴离子的存在, 使得对含硼浓缩盐卤的研究变得复杂而困难<sup>[5]</sup>. 李积才等<sup>[6~8]</sup>对合成盐卤的稀释热和表观摩尔热焓进行过测定, 李军<sup>[9]</sup>在对多种水合硼酸盐在盐酸中的摩尔溶解焓进行测定的基础上, 对某些水合硼酸镁盐的生成热进行过热化学计算. 为了弄清天然浓缩盐卤酸法分离硼酸的工艺基础, 为生产设计提供热化学数据, 我们在对四元体系  $MgO-B_2O_3-MgCl_2-H_2O$  中的次级体系  $MgO-MgCl_2-H_2O$  进行研究<sup>[10]</sup>基础上, 对  $H_3BO_3-MgCl_2-H_2O$  体系和  $MgO \cdot 2B_2O_3-MgCl_2-H_2O$  三元体系进行研究, 获得一些新结果.

### 1 实验

#### 1.1 仪器设备

使用瑞典 LKB8700-1 型精密量热仪进行浓盐溶液与恒沸盐酸作用过程中热焓的测定, 仪器标定结果与文献<sup>[6]</sup>相吻合.

#### 1.2 试剂

$H_3BO_3$  和  $MgCl_2 \cdot 6H_2O$  均采用西安化学试剂二厂生产的分析纯试剂:  $MgO$  是用北京化工厂出品的分析纯碱式碳酸镁按文献<sup>[11]</sup>中方法焙烧制得, 化学分析结果表明  $MgO$  纯度为 99.44%(质量分数, 下同). 恒沸盐酸采用北京化学试剂一厂出品的优级纯盐酸加入二次蒸馏水按 1:1 稀释后在恒沸条件下蒸馏得到, 化学分析结果表明含 20.72%  $HCl$ , 与文献<sup>[12]</sup>值 20.68%  $HCl$  相吻合.

#### 1.3 试液的配制

首先配制好期待浓度的  $MgCl_2 \cdot H_2O$  溶液. 由于在高浓度  $MgCl_2$  溶液中测定低含量  $MgO$  及  $H_3BO_3$  比较困难, 且误差远高于允许值, 将  $MgO$  和  $H_3BO_3$  按  $MgO : B_2O_3$  摩尔比为 1:2( $MgO :$

1995-02-28 收到初稿, 1995-04-24 收到修改稿. 联系人: 李 武. \* 盐卤硼酸盐化学 X X VII, 中国科学院重点基金资助 \*\* 93 届博士研究生

H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>=1: 4) 准确称量并定量转入 150.00 mL 容量瓶中, 加入配制好的浓度为 27.56% MgCl<sub>2</sub> 溶液到刻度, 在密封条件下采用电磁搅拌方式使固体完全溶解, 备用.

#### 1.4 实验操作

准确称取 50.00 mL 试液按文献<sup>[6]</sup>的方法在 298.15±0.03K 恒温条件下进行与 15 mL(由滴定管准确读取) 恒沸盐酸的量热滴定, 同时取 50.00 mL 相同溶液在相同条件下按文献<sup>[2]</sup>方法进行恒沸盐酸-pH 滴定.

## 2 实验结果与讨论

### 2.1 实验结果

将 H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>-27.56% MgCl<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O 和 MgO·2B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-27.56% MgCl<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O 两个系列溶液的恒沸盐酸量热滴定结果分别列于表 1 和表 2( $\Delta rH$  是指每摩尔 H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> 和 MgO·2B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 与盐酸反应的焓变). 在量热过程中, 一方面为了使溶质与恒沸盐酸反应完全, 另一方面便于对比, 各溶液中盐酸的加入量及加酸速率恒定, 并选用 27.56% MgCl<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O 溶液与恒沸盐酸反应作为空白反应, 将非反应热效应扣除掉, 可得到这两个体系中溶质浓度 (50 mL 溶液中溶质的 mmol 数) 对反应热效应的关系式:

H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>-27.56% MgCl<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O 浓盐溶液

$$\Delta rH = -4.1955 + 0.2069c + 0.1440c^2 - 2.0935 \times 10^{-2}c^3 + 7.8990 \times 10^{-4}c^4$$

MgO·2B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-27.56% MgCl<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O 浓盐溶液

$$\Delta rH = -49.4956 - 0.0999c + 3.5047c^2 - 0.4926 \times 10^{-2}c^3$$

将 MgO·2B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-27.56% MgCl<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O 系列溶液与恒沸盐酸在相同条件下的 pH 滴定结果绘于图 1 中. 该图中 E 样溶液 pH 滴定到呈现极大值时有固体硼酸出现.

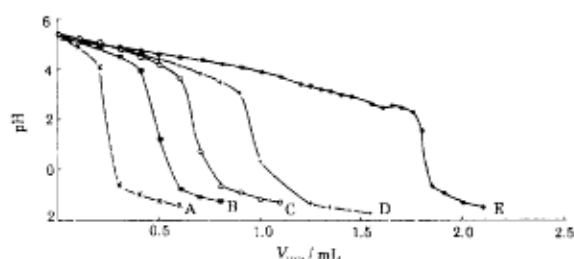


图 1 MgO·2B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-27.56% MgCl<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O 溶液的恒沸盐酸-pH 滴定曲线

Fig.1 Hydrochloric acid pH titration curves of MgO·2B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-27.56% MgCl<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O solution

表 1 H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> 在 27.56% MgCl<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O 溶液中与恒沸盐酸作用的焓变 (298.15K)

Table 1 The enthalpy changes of H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> in 27.56% MgCl<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O solutions with azeotropic hydrochloric acid at 298.15K

Samples	1	2	3	4	5
Solutes (mmol)	0.0000	2.6445	5.3934	8.0308	13.4372
$\Delta rH / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$		2.9897	-1.5073	0.8078	0.4873

从表 1 和表 2 可知: 上述两个系列溶液与恒沸盐酸作用的摩尔反应焓变值均随溶质浓度增大而增大 (绝对值减小), 且 MgO·2B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 在 27.56% MgCl<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O 溶液中与盐酸反应的热效应较为显著, 而 H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> 在 27.56% MgCl<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O 溶液中与盐酸作用的热效应不明显.

图 1 显示,  $\text{MgO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ -27.56%  $\text{MgCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  系列溶液与盐酸的 pH 滴定曲线有一个随着  $\text{MgO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$  浓度增大而增长的缓冲区, 且在 E 样的 pH 曲线上有一个不同寻常的峰值.

表 2  $\text{MgO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$  在 27.56%  $\text{MgCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  溶液中与恒沸盐酸反应的焓变 (298.15K)  
Table 2 The reaction enthalpy changes of  $\text{MgO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$  in 27.56%  $\text{MgCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  solutions with azeotropic hydrochloric acid at 298.15K

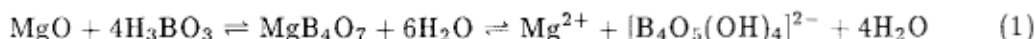
Samples	A	B	C	D	E
Solutes (mmol)	0.9139	1.6574	2.3786	3.1601	5.9539
$\Delta_r H / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	-46.8729	-42.8571	-35.8513	-30.6297	29.8014

## 2.2 讨论

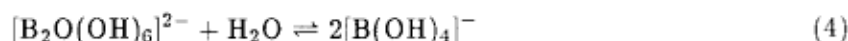
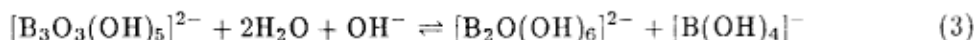
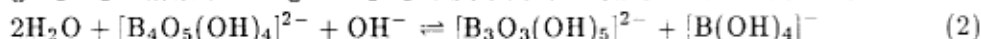
$\text{MgO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ -27.56%  $\text{MgCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  浓盐溶液与恒沸盐酸的反应, 以  $\text{MgO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$  为溶质的摩尔反应焓变随着溶液中  $\text{MgO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$  浓度的增大而增大 (绝对值降低). 这一结果表明, 溶液中  $\text{MgO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$  的存在形式不是唯一的. 根据硼酸和硼酸盐溶液中的硼氧配阴离子是以多粒子共存的这一观点<sup>[5]</sup>, 可将该浓盐溶液及其与盐酸的反应归结为以下几个方面:

(1)  $\text{MgO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$  溶解在 27.56%  $\text{MgCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  溶液中及其反应:

由于  $\text{MgO}$  和  $\text{H}_3\text{BO}_3$  的量是严格按照  $\text{MgO} : \text{H}_3\text{BO}_3 = 1:4$  摩尔比 ( $\text{MgO} : \text{B}_2\text{O}_3 = 1:2$ ) 加入溶液中, 且配成的溶液完全透明澄清, 因此, 溶液中可能发生下述反应:



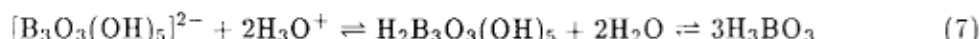
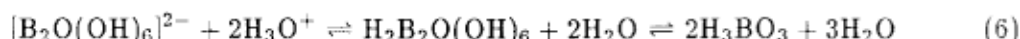
在 27.56%  $\text{MgCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  溶液中,  $\text{MgO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$  浓度不同时, 可能发生下列离子的解聚过程:



从图 1 中不同浓度溶液与盐酸 -pH 滴定曲线可以看出, 溶液中总硼浓度越高, pH 滴定曲线上的缓冲区也就越长, 这与高硼浓度溶液中较高聚合度硼氧配阴离子的存在正相吻合. 同时, 在 E 样的 pH 曲线上有一个明显的峰值, 其极小值对应于聚合硼酸的离解平衡, 而极大值则相应于单体硼酸的离解平衡, 这也佐证了上述各反应存在的可能性<sup>[2]</sup>.

(2) 溶液中各种硼氧配阴离子与恒沸盐酸的反应:

随着溶液中总硼浓度的增大, 会有高聚合度的硼氧配阴离子形成, 使用恒沸盐酸进行滴定时, 不同聚合度的硼氧配阴离子与盐酸反应, 最终产物均为单硼酸:



由于不同聚合度的聚合硼酸在溶液中水解生成单硼酸时消耗的水分子数不同, 其消耗的能量也不同, 使得量热滴定得到的以  $\text{MgO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$  计的摩尔反应焓变值不是恒定值. 从实验结果来

看, 聚合度较高的硼氧配阴离子的酸化及水解消耗的能量较多, 因此最终结果是  $\text{MgO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$  在 27.56%  $\text{MgCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  溶液中与盐酸反应的溶质摩尔反应焓变值随其浓度的增大而增大 (绝对值降低)。

应当指出的是, 溶液中  $\text{MgO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$  浓度增大到一定值后, 由于生成的  $\text{H}_3\text{BO}_3$  浓度超过其平衡溶解度, 伴随着  $\text{H}_3\text{BO}_3$  的结晶析出有结晶热的释放, 导致  $\text{MgO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$  与盐酸反应的摩尔反应焓变值的降低 (绝对值增大), 这就是 E 样摩尔反应焓变值呈现反常的原因。

$\text{H}_3\text{BO}_3 \cdot 27.56\% \text{MgCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  体系由于  $\text{H}_3\text{BO}_3$  本身并不与盐酸反应, 而是在它溶于浓  $\text{MgCl}_2$  水溶液中后, 可能由于形成聚合硼酸使其溶解度明显增加, 盐酸的加入使其解聚, 因此只能有微小的热效应。

### 参 考 文 献

- 1 高世扬, 李国英. 高等学校化学学报, 1982, 3(2): 141
- 2 高世扬, 王建中, 夏树屏, 史启楨. 海洋与湖沼, 1989, 20(5): 429
- 3 高世扬, 姚占力, 夏树屏. 化学学报, 1994, 52(1): 10
- 4 Багиров Г., Седельников, Г.С. Рза - Заде, П. Ф., Ж. Неорг. Х., 1965, 10:1918
- 5 Boron, Metallo-Boron Compounds and Boranes, Edited by R.M.Adams, 1964
- 6 李积才, 翟宗玺, 曾忠民, 王鲁英. 物理化学学报, 1994, 10(8): 759
- 7 李积才, 翟宗玺, 曾忠民, 王鲁英. 科学通报, 1994, 39(3): 249
- 8 李积才, 翟宗玺, 曾忠民, 王鲁英. 盐湖研究, 1993, 1(4): 34
- 9 李 军. 兰州大学化学系博士论文, 1994
- 10 李 武, 高世扬, 曾忠民, 夏树屏. 应用化学, 待发表
- 11 邢丕峰. 中国科学院青海盐湖研究所硕士论文, 1988
- 12 姚 燕. 青海化工, 1983, 1:17

## Study on the Reaction Thermochemistry of Simulated Synthesized Brine during Hydrochloric Acid Titration

Li Wu Gao Shiyang Zeng Zhongmin Xia Shuping  
(Institute of Qinghai Salt Lakes, Academia Sinica, Xining 810008)

**Abstract** The enthalpy changes of  $\text{MgO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 27.56\% \text{MgCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  and  $\text{H}_3\text{BO}_3 \cdot 27.56\% \text{MgCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  solution during azeotropic hydrochloric acid titration have been studied with Sweden LKB8700-1 precise calorimeter. The results indicated that the reaction enthalpy changes of solutes (expressed as  $\text{H}_3\text{BO}_3$  and  $\text{MgO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ ) increase with the increase of their concentrations in the solution. Combined with the pH titration curves of  $\text{MgO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 27.56\% \text{MgCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  with that of azeotropic hydrochloric acid, the reaction mechanism of the solutions with hydrochloric acid has been discussed.

**Keywords:** Magnesium tetraborate, Magnesium chloride solution, Calorimetric titration, Mechanism