

DOI:10.13364/j.issn.1672-6510.20160046

## Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>-Mg<sub>2</sub>B<sub>6</sub>O<sub>11</sub>-H<sub>2</sub>O 体系 298.15 K 时固液 相平衡研究

杜雪敏<sup>1</sup>, 王士强<sup>2,3</sup>, 景妍<sup>1</sup>, 郭亚飞<sup>2,3</sup>, 邓天龙<sup>2,3</sup>

(1. 天津科技大学海洋与环境学院, 天津 300457; 2. 天津科技大学化工与材料学院, 天津 300457;  
3. 天津市海洋资源与化学重点实验室, 天津 300457)

**摘要:** 采用等温溶解平衡法研究 Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>-Mg<sub>2</sub>B<sub>6</sub>O<sub>11</sub>-H<sub>2</sub>O 体系在 298.15 K 时稳定相平衡, 并测定其溶解度及物化性质(密度和折光率)。根据实验数据绘制稳定相图及物化性质-组成图。研究表明: 该体系为水合物 I 型, 无复盐及固溶体形成; 相图中有 1 个共饱点 E(Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>·10H<sub>2</sub>O + Mg<sub>2</sub>B<sub>6</sub>O<sub>11</sub>·15H<sub>2</sub>O), 对应的液相组成(质量分数)为 Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> 2.95%、Mg<sub>2</sub>B<sub>6</sub>O<sub>11</sub> 0.034%; 2 条单变量溶解度曲线 AE 和 BE; 2 个单盐结晶区, 对应的平衡固相分别为 Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>·10H<sub>2</sub>O 和 Mg<sub>2</sub>B<sub>6</sub>O<sub>11</sub>·15H<sub>2</sub>O; 平衡液相中随着 Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> 含量的不断增加, Mg<sub>2</sub>B<sub>6</sub>O<sub>11</sub> 的溶解度逐渐减小, 表明 Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> 对 Mg<sub>2</sub>B<sub>6</sub>O<sub>11</sub> 有较强的盐析作用。稳定平衡液相的密度、折光率均随着液相中 Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> 质量分数的变化呈有规律的变化。采用经验公式对密度和折光率进行了关联, 计算值和实验值吻合较好。

**关键词:** 稳定相平衡; 溶解度; 硼砂; 多水硼镁石

中图分类号: TQ128.5

文献标志码: A

文章编号: 1672-6510(2017)04-0036-05

## Solid-liquid Phase Equilibria in the Aqueous System Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>-Mg<sub>2</sub>B<sub>6</sub>O<sub>11</sub>-H<sub>2</sub>O at 298.15 K

DU Xuemin<sup>1</sup>, WANG Shiqiang<sup>2,3</sup>, JING Yan<sup>1</sup>, GUO Yafei<sup>2,3</sup>, DENG Tianlong<sup>2,3</sup>

(1. College of Marine and Environmental Sciences, Tianjin University of Science & Technology, Tianjin 300457, China; 2. College of Chemical Engineering and Materials Science, Tianjin University of Science & Technology, Tianjin 300457, China;  
3. Tianjin Key Laboratory of Marine Resources and Chemistry, Tianjin 300457, China)

**Abstract:** The phase equilibrium of the aqueous system Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>-Mg<sub>2</sub>B<sub>6</sub>O<sub>11</sub>-H<sub>2</sub>O has been researched at 298.15 K using an iso-thermal dissolution method. The solubility and physico-chemical properties such as density and refractive index were analyzed. Based on the experimental data, the phase diagram at 298.15 K and diagrams of physico-chemical properties versus compositions were plotted respectively. The results show that the system at 298.15 K belongs to hydrate type I and no double salt or solid solution was generated. There is one invariant point (liquid phase composition is Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> 2.95%, Mg<sub>2</sub>B<sub>6</sub>O<sub>11</sub> 0.034%), two univariate curves and two crystallization fields (Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>·10H<sub>2</sub>O and Mg<sub>2</sub>B<sub>6</sub>O<sub>11</sub>·15H<sub>2</sub>O). The concentration of Mg<sub>2</sub>B<sub>6</sub>O<sub>11</sub> decreased with the concentration increase of Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>, which shows that Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> has salting-out effect on Mg<sub>2</sub>B<sub>6</sub>O<sub>11</sub>. Physico-chemical properties changed regularly with the increase of Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> content. Using empirical equations, the calculated values highly match the experimental values.

**Key words:** stable phase equilibrium; solubility; borax; inderite

镁硼酸盐化学是盐湖化学中极具特色的研究热点, 许多学者已研究过高镁含硼盐卤体系中“过饱和

溶解度”、“稀释成盐”和同名离子“增溶”等反常现象<sup>[1]</sup>。多水硼镁石(Mg<sub>2</sub>B<sub>6</sub>O<sub>11</sub>·15H<sub>2</sub>O)是 Mg(OH)<sub>2</sub>

收稿日期: 2016-02-20; 修回日期: 2016-04-14

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(U1507109, U1407113, 21276194, 21106103)

作者简介: 杜雪敏(1991—), 女, 山东滨州人, 硕士研究生; 通信作者: 王士强, 副研究员, wangshiqiang@tust.edu.cn

碱性方向生成的第一个硼酸盐<sup>[2]</sup>. 孙柏等<sup>[3]</sup>针对镁硼酸盐溶解及相转化的研究实验表明三方硼镁石和章氏硼镁石 ( $\text{MgB}_4\text{O}_7 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ) 在一定条件下会向多水硼镁石转化, 即多水硼镁石是最稳定的, 不再发生转化.

我国科研人员针对硼酸盐型盐湖卤水体系, 开展了含锂硼酸盐、钾硼酸盐和镁硼酸盐三元、四元体系相平衡研究<sup>[4-8]</sup>, 彭江<sup>[9]</sup>研究了 288.15 K 时五元体系  $\text{Na}^+$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{K}^+//\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}\text{-H}_2\text{O}$  及三元子体系  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{-MgB}_4\text{O}_7\text{-H}_2\text{O}$  的相平衡关系, 侯彩红等<sup>[10]</sup>研究三元体系  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{-MgB}_4\text{O}_7\text{-H}_2\text{O}$  在 288 K 时的介稳相平衡关系, 体系中存在的平衡固相均为  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{MgB}_4\text{O}_7 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ . 实验研究表明章氏硼镁石为一种不相称溶解的固相, 经过连续强烈搅拌后, 在水溶液中极易与水反应发生转化<sup>[11]</sup>, 形成更为稳定的多水硼镁石 ( $\text{Mg}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ ). 而对于转化后多水镁硼酸盐与钠硼酸盐在水溶液中的相平衡关系研究较少. 为进一步研究其在水溶液中的存在形态, 本实验开展了  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{-Mg}_2\text{B}_6\text{O}_{11}\text{-H}_2\text{O}$  体系在 298.15 K 时相平衡关系的研究, 并测定了溶解度数据及相关的主要物化性质. 研究结果不仅可以用于进一步探讨镁硼酸盐在溶液中稳定的存在形式, 而且对章氏镁硼酸盐与多水镁硼酸盐的研究提供了有利论证, 对硼酸盐型盐湖卤水的综合利用有着重要的意义.

## 1 材料与方法

### 1.1 原料与仪器

$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ , 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司;  $\text{Mg}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ , 由硼酸和氧化镁实验室合成<sup>[12]</sup>, 并经化学组成分析和 X 射线粉晶衍射鉴定; 实验用水均为去离子水, 电导率  $< 1.0 \times 10^{-4} \text{ S/m}$ , 用于配制实验平衡溶液和分析所用的标准液.

HXC-500-6A 型恒温水浴磁力搅拌槽, 控温范围  $0 \sim 85 \text{ }^\circ\text{C}$ , 精度  $\pm 0.01 \text{ }^\circ\text{C}$ , 北京惠城佳仪科技有限公司; DMA4500 型高精度密度计, 精度  $\pm 0.01 \text{ mg/cm}^3$ , 奥地利安东帕公司; WYA-2S 型数字阿贝折光率仪, 精度  $\pm 0.0001$ , 上海精密科学仪器有限公司; MSAL XD-3 型 X 射线粉晶衍射仪, 北京谱析通用仪器有限责任公司.

### 1.2 实验方法

采用等温溶解平衡法研究  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{-Mg}_2\text{B}_6\text{O}_{11}\text{-H}_2\text{O}$  体系在 298.15 K 时稳定相平衡, 从二元体系饱

和点开始梯度加入第二种盐, 例如从  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  在水中的饱和点开始逐渐加入  $\text{Mg}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 15\text{H}_2\text{O}$  配制一系列复体点, 将配好的溶液放置于 150 mL 玻璃平衡管中, 置于恒温水浴磁力搅拌槽中, 控制搅拌速率为 120 r/min 以达到溶解平衡, 恒温水浴磁力搅拌槽的温度控制为  $(298.15 \pm 0.01) \text{ K}$ . 定期取液相进行化学分析, 以溶液中化学组成不变作为达到平衡的标准, 该硼酸盐体系平衡时间为 10 d. 平衡后, 分别取液相和固相进行分析和鉴定. 测定液相的主要物化性质 (密度、折光率), 并采用湿渣法、X 射线粉晶衍射法对平衡固相进行分析鉴定.

### 1.3 分析方法

$\text{B}_2\text{O}_3$  采用甘露醇碱量法进行分析, 相对误差  $\leq \pm 0.3\%$ ;  $\text{Mg}^{2+}$  采用 EDTA 络合滴定法进行分析, 测定相对误差  $\leq \pm 0.3\%$ ;  $\text{Na}^+$  采用 ICP-OES 法进行分析, 相对误差  $\leq \pm 0.5\%$ , 并辅以差量法加以验证.

## 2 结果与讨论

### 2.1 稳定相平衡溶解度及相图

$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{-Mg}_2\text{B}_6\text{O}_{11}\text{-H}_2\text{O}$  体系在 298.15 K 时的溶解度及物化性质测定结果见表 1. 根据溶解度数据绘制了该体系 298.15 K 时的稳定相图, 如图 1 所示. 由图 1 可知: 该体系 298.15 K 时为水合物 I 型, 无复盐及固溶体形成. 相图中有 1 个共饱点 ( $E$ , 平衡液相组成为:  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  2.95%,  $\text{Mg}_2\text{B}_6\text{O}_{11}$  0.034%), 对应的平衡固相为  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O} + \text{Mg}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ ; 2 条单变量溶解度曲线 ( $AE$  和  $BE$ , 分别为  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  和  $\text{Mg}_2\text{B}_6\text{O}_{11}$  的溶解度曲线); 2 单盐结晶区 (平衡固相分别为  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{Mg}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ ), 且多水硼镁石  $\text{Mg}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 15\text{H}_2\text{O}$  的结晶区远大于  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  结晶区, 因为  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  溶解度本身大于  $\text{Mg}_2\text{B}_6\text{O}_{11}$ , 且  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  对  $\text{Mg}_2\text{B}_6\text{O}_{11}$  有很强的盐析效应. 多水硼镁石是一种稳定存在的镁硼酸盐, 实验中取液相对溶液中  $\text{Mg}^{2+}$  和  $\text{B}_2\text{O}_3$  的浓度进行分析, 经 10 d 搅拌后, 溶液中  $n(\text{MgO}) : n(\text{B}_2\text{O}_3) = 1 : 3.01$  (比值为扣除  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  中  $\text{B}_2\text{O}_3$  的含量后, 计算所得  $\text{Mg}^{2+}$  和  $\text{B}_2\text{O}_3$  的比值), 溶解过程中不会发生转化. 共饱点  $E$  的 X 射线粉晶衍射图如图 2 所示. 由图 2 可知:  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{Mg}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 15\text{H}_2\text{O}$  的强峰基本重合, 二者存在于平衡固相中.

表 1 Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>-Mg<sub>2</sub>B<sub>6</sub>O<sub>11</sub>-H<sub>2</sub>O 体系在 298.15 K 溶解度及平衡液相物化性质测定值

Tab. 1 Values of solubility and physico-chemical properties of the system Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>-Mg<sub>2</sub>B<sub>6</sub>O<sub>11</sub>-H<sub>2</sub>O at 298.15 K

序号	平衡液相组成/%			湿渣组成/%		$\rho/(\text{g}\cdot\text{cm}^{-3})$	折光率	平衡固相
	Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub>	Mg <sub>2</sub> B <sub>6</sub> O <sub>11</sub>	H <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub>	Mg <sub>2</sub> B <sub>6</sub> O <sub>11</sub>			
1(A点)	0.00	0.320	99.680	0.00	3.16	0.999 89	1.332 9	Mg <sub>2</sub> B <sub>6</sub> O <sub>11</sub> ·15H <sub>2</sub> O
2	0.11	0.190	99.700	-	-	1.000 50	1.333 1	Mg <sub>2</sub> B <sub>6</sub> O <sub>11</sub> ·15H <sub>2</sub> O
3	0.24	0.140	99.620	0.60	5.52	1.001 51	1.333 6	Mg <sub>2</sub> B <sub>6</sub> O <sub>11</sub> ·15H <sub>2</sub> O
4	0.40	0.081	99.519	0.78	5.13	1.002 37	1.334 1	Mg <sub>2</sub> B <sub>6</sub> O <sub>11</sub> ·15H <sub>2</sub> O
5	0.57	0.067	99.363	0.87	3.46	1.003 60	1.334 5	Mg <sub>2</sub> B <sub>6</sub> O <sub>11</sub> ·15H <sub>2</sub> O
6	0.62	0.063	99.317	-	-	1.003 82	1.334 7	Mg <sub>2</sub> B <sub>6</sub> O <sub>11</sub> ·15H <sub>2</sub> O
7	0.69	0.054	99.256	-	-	1.004 47	1.334 9	Mg <sub>2</sub> B <sub>6</sub> O <sub>11</sub> ·15H <sub>2</sub> O
8	0.79	0.049	99.161	-	-	1.004 89	1.335 2	Mg <sub>2</sub> B <sub>6</sub> O <sub>11</sub> ·15H <sub>2</sub> O
9	1.08	0.040	98.880	0.12	2.13	1.007 57	1.335 9	Mg <sub>2</sub> B <sub>6</sub> O <sub>11</sub> ·15H <sub>2</sub> O
10	1.63	0.030	98.340	1.10	1.65	1.013 24	1.336 7	Mg <sub>2</sub> B <sub>6</sub> O <sub>11</sub> ·15H <sub>2</sub> O
11	1.69	0.031	98.279	-	-	1.013 78	1.336 8	Mg <sub>2</sub> B <sub>6</sub> O <sub>11</sub> ·15H <sub>2</sub> O
12	2.42	0.029	97.551	2.74	3.31	1.019 54	1.338 0	Mg <sub>2</sub> B <sub>6</sub> O <sub>11</sub> ·15H <sub>2</sub> O
13	2.85	0.028	97.122	-	-	1.023 95	1.338 9	Mg <sub>2</sub> B <sub>6</sub> O <sub>11</sub> ·15H <sub>2</sub> O
14	2.92	0.029	97.051	4.31	12.05	1.024 61	1.338 9	Mg <sub>2</sub> B <sub>6</sub> O <sub>11</sub> ·15H <sub>2</sub> O
15	2.93	0.028	97.042	-	-	1.025 34	1.338 9	Mg <sub>2</sub> B <sub>6</sub> O <sub>11</sub> ·15H <sub>2</sub> O
16(E点)	2.95	0.034	97.016	15.24	12.34	1.025 85	1.338 9	Mg <sub>2</sub> B <sub>6</sub> O <sub>11</sub> ·15H <sub>2</sub> O + Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> ·10H <sub>2</sub> O
17	2.97	0.029	97.001	1.96	0.91	1.024 93	1.338 8	Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> ·10H <sub>2</sub> O
18	2.99	0.019	96.991	4.98	0.11	1.025 01	1.339 1	Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> ·10H <sub>2</sub> O
19(B点)	3.01	0.000	96.990	3.39	0.00	1.025 58	1.339 2	Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> ·10H <sub>2</sub> O

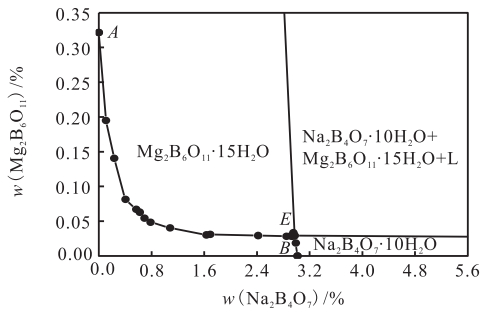


图 1 Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>-Mg<sub>2</sub>B<sub>6</sub>O<sub>11</sub>-H<sub>2</sub>O 体系在 298.15 K 稳定相图  
Fig. 1 Stable phase diagram of the the system Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>-Mg<sub>2</sub>B<sub>6</sub>O<sub>11</sub>-H<sub>2</sub>O at 298.15 K

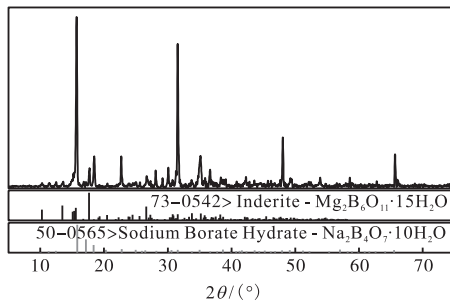


图 2 Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>·10H<sub>2</sub>O + Mg<sub>2</sub>B<sub>6</sub>O<sub>11</sub>·15H<sub>2</sub>O 的 XRD 图谱  
Fig. 2 XRD pattern of Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>·10H<sub>2</sub>O + Mg<sub>2</sub>B<sub>6</sub>O<sub>11</sub>·15H<sub>2</sub>O

与 Na<sup>+</sup>、Mg<sup>2+</sup>//borate-H<sub>2</sub>O 体系 288.15 K 时的稳定相图<sup>[9]</sup>进行对比,结果如图 3 所示.随着 Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> 质量分数的增加, Mg<sub>2</sub>B<sub>6</sub>O<sub>11</sub>、MgB<sub>4</sub>O<sub>7</sub> 的溶解度均减

小,且 MgB<sub>4</sub>O<sub>7</sub> 的溶解度比 Mg<sub>2</sub>B<sub>6</sub>O<sub>11</sub> 大得多, 288.15 K 时共饱点 E' 的平衡液相组成为 Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> 1.89%、MgB<sub>4</sub>O<sub>7</sub> 0.10%), 298.15 K 时共饱点 E 的平衡液相组成为 Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> 2.95%、Mg<sub>2</sub>B<sub>6</sub>O<sub>11</sub> 0.034%, 由此可知 Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> 对 Mg<sub>2</sub>B<sub>6</sub>O<sub>11</sub> 的盐析效应比 MgB<sub>4</sub>O<sub>7</sub> 更明显.

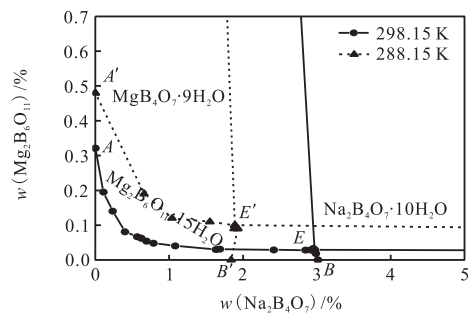


图 3 Na<sup>+</sup>、Mg<sup>2+</sup>//borate-H<sub>2</sub>O 体系在 298.15 K 与 288.15 K 对比相图

Fig. 3 Comparison of phase diagram of the system Na<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>//borate-H<sub>2</sub>O at 298.15 K and 288.15 K

### 2.2 物化性质-组成关系

由表 1 中测定的稳定平衡溶液液相的密度和折光率数据,绘制出 Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>-Mg<sub>2</sub>B<sub>6</sub>O<sub>11</sub>-H<sub>2</sub>O 体系的物化性质-组成图,如图 4 所示.密度( $\rho$ )和折光率( $n_D$ )都随着 Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> 质量分数的增大呈增大趋势,在共饱点处分别达到最大值 1.025 85 g/cm<sup>3</sup> 和 1.338 9.

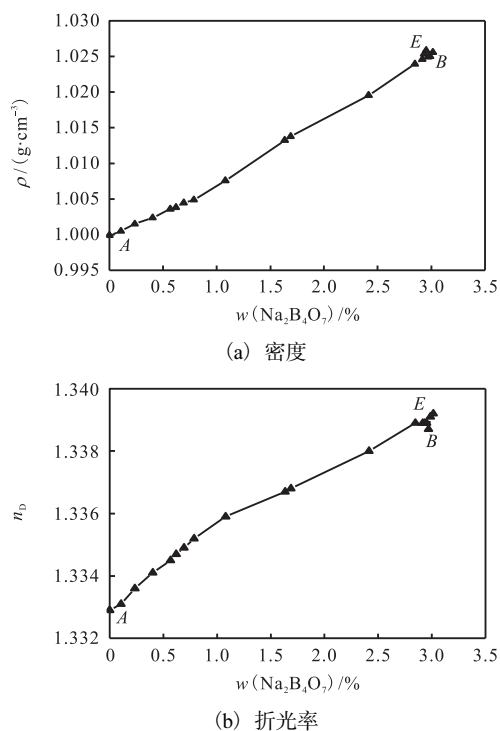


图 4  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{-Mg}_2\text{B}_6\text{O}_{11}\text{-H}_2\text{O}$  体系 298.15 K 物化性质-组成图

Fig. 4 Physicochemical properties versus the composition diagram of the system  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{-Mg}_2\text{B}_6\text{O}_{11}\text{-H}_2\text{O}$  at 298.15 K

表 2  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{-Mg}_2\text{B}_6\text{O}_{11}\text{-H}_2\text{O}$  体系 298.15 K 时液相密度与折光率计算值和实验值的比较

Tab. 2 Comparison of the calculated and experimental values of density and refractive index of the system  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{-Mg}_2\text{B}_6\text{O}_{11}\text{-H}_2\text{O}$  at 298.15 K

序号	密度 $\rho_l / (\text{g}\cdot\text{cm}^{-3})$		相对误差/%	$n_D$		相对误差/%
	实验值	计算值		实验值	计算值	
1(A点)	0.999 89	0.999 89	0.00	1.332 9	1.332 9	0.00
2	1.000 50	0.999 76	-0.07	1.333 1	1.333 0	-0.01
3	1.001 51	1.000 53	-0.10	1.333 6	1.333 2	-0.03
4	1.002 37	1.001 51	-0.09	1.334 1	1.333 5	-0.05
5	1.003 60	1.002 98	-0.06	1.334 5	1.333 8	-0.05
6	1.003 82	1.003 42	-0.04	1.334 7	1.334 0	-0.06
7	1.004 47	1.003 99	-0.05	1.334 9	1.334 1	-0.06
8	1.004 89	1.004 89	0.00	1.335 2	1.334 3	-0.07
9	1.007 57	1.007 55	0.00	1.335 9	1.334 9	-0.07
10	1.013 24	1.012 67	-0.06	1.336 7	1.336 2	-0.04
11	1.013 78	1.013 24	-0.05	1.336 8	1.336 3	-0.04
12	1.019 54	1.020 19	0.06	1.338 0	1.337 9	-0.01
13	1.023 95	1.024 30	0.03	1.338 9	1.338 9	0.00
14	1.024 61	1.024 98	0.04	1.338 9	1.339 0	0.01
15	1.025 34	1.025 07	-0.03	1.338 9	1.339 1	0.01
16(E点)	1.025 85	1.025 31	-0.05	1.338 9	1.339 1	0.02
17	1.024 93	1.025 46	0.05	1.338 8	1.339 1	0.03
18	1.025 01	1.025 56	0.05	1.339 1	1.339 2	0.01
19(B点)	1.025 58	1.025 58	0.00	1.339 2	1.339 2	0.00

### 2.3 平衡液相密度与折光率理论计算

根据经验公式对该体系在 298.15 K 时的平衡溶液的密度和折光率进行了理论计算<sup>[13-14]</sup>. 由测得的密度、折光率计算方程的特征参数, 并用相应参数可计算出密度、折光率的理论值.

$$\ln \frac{\rho_l}{\rho_0} = \sum A_i w_i \quad (1)$$

$$\ln \frac{n_{Dl}}{n_{D0}} = \sum B_i w_i \quad (2)$$

式中:  $\rho_0$  为纯水的密度, 在 298.15 K 时  $\rho_0 = 0.997\ 04\ \text{g}/\text{cm}^3$ ;  $n_{D0}$  为纯水折光率, 298.15 K 时  $n_{D0} = 1.332\ 50$ ;  $\rho_l$  为各点液相密度;  $n_{Dl}$  为各点液相折光率;  $w_i$  为第  $i$  种盐的质量分数;  $A_i$  为该体系溶液密度系数;  $B_i$  为该体系溶液折光率系数.

计算得到的该体系  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  和  $\text{Mg}_2\text{B}_6\text{O}_{11}$  的密度系数  $A_i$  分别为 0.009 376、0.008 920, 折光率系数  $B_i$  分别为 0.001 666、0.000 938, 由此计算得到的理论值见表 2, 密度最大相对偏差为 0.10%, 折光率最大相对偏差为 0.07%.

### 3 结 论

(1)  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{-Mg}_2\text{B}_6\text{O}_{11}\text{-H}_2\text{O}$  体系在 298.15 K 为水合物 I 型, 无复盐及固溶体形成. 相图中有 1 个共饱点(平衡液相组成为:  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  2.95%,  $\text{Mg}_2\text{B}_6\text{O}_{11}$  0.034%)、2 条单变量溶解度曲线、2 个结晶区(平衡固相为  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7\cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mg}_2\text{B}_6\text{O}_{11}\cdot 15\text{H}_2\text{O}$ ). 多水硼镁石( $\text{Mg}_2\text{B}_6\text{O}_{11}\cdot 15\text{H}_2\text{O}$ )是一种稳定的镁硼酸盐, 溶解过程中不会发生转化. 密度和折光率随  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  浓度的增大而增大, 共饱点处达到最大值  $1.02585\text{ g/cm}^3$  和  $1.3389$ . 运用经验公式计算平衡液相的理论密度和折光率, 与实验测得的数据进行对比, 吻合较好.

(2) 与该体系 288.15 K 相图对比, 结晶区数目相同, 镁硼酸盐结晶形式在 288.15 K 时为  $\text{MgB}_4\text{O}_7\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , 而在 298.15 K 时为  $\text{Mg}_2\text{B}_6\text{O}_{11}\cdot 15\text{H}_2\text{O}$ .

#### 参考文献:

- [1] 乌志明, 崔香梅, 郑绵平. 高镁含硼盐卤体系反常现象解析[J]. 无机化学学报, 2012, 28(1): 30-34.
- [2] 陈巧玲, 房春晖, 房艳, 等. 镁硼酸盐水溶液物化性质研究[J]. 盐湖研究, 2013, 21(2): 33-42.
- [3] 孙柏, 宋彭生. 某些镁硼酸盐溶解及相转化的研究[J]. 盐湖研究, 1999, 7(2): 16-22.
- [4] 靳治良, 孙柏, 李刚, 等. 三元体系  $\text{K}^+, \text{Mg}^{2+}/\text{B}_4\text{O}_7^{2-}\text{-H}_2\text{O}$  25 °C 相关关系研究[J]. 盐湖研究, 2004, 12(2): 19-22.
- [5] Wang S Q, Guo Y F, Liu W J, et al. Phase equilibria in the aqueous ternary system ( $\text{LiBO}_2 + \text{CaB}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$ ) at 288.15 and 298.15 K[J]. Journal of Solution Chemistry, 2015, 44(7): 1545-1554.
- [6] Meng L Z, Li D. Solid-liquid stable phase equilibria of the ternary systems  $\text{MgCl}_2 + \text{MgB}_6\text{O}_{10} + \text{H}_2\text{O}$  and  $\text{MgSO}_4 + \text{MgB}_6\text{O}_{10} + \text{H}_2\text{O}$  at 308.15 K[J]. Brazilian Journal of Chemical Engineering, 2014, 31(1): 251-258.
- [7] 毕渭滨, 孙柏, 宋彭生, 等. 三元体系  $\text{Mg}^{2+}, \text{Cl}^-/\text{Borate-H}_2\text{O}$  25 °C 相关关系和溶液性质的研究[J]. 盐湖研究, 1997, 5(3/4): 42-46.
- [8] 李明礼, 多吉, 于旭东, 等. 三元体系  $\text{Li}^+, \text{Mg}^{2+}/\text{Borate-H}_2\text{O}$  323 K 相平衡研究[J]. 盐业与化工, 2014, 43(10): 16-19.
- [9] 彭江.  $\text{Na}^+, \text{Mg}^{2+}, \text{K}^+//\text{SO}_4^{2-}, \text{B}_4\text{O}_7^{2-}\text{-H}_2\text{O}$  五元体系 288 K 相平衡研究[D]. 成都: 成都理工大学, 2008.
- [10] 侯彩红, 桑世华, 魏凤, 等.  $\text{MgB}_4\text{O}_7\text{-Na}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{-H}_2\text{O}$  三元体系 288 K 介稳相平衡研究[J]. 化工矿物与加工, 2009(4): 5-7.
- [11] 宋彭生, 杜宪惠, 孙柏. 三元体系  $\text{MgB}_4\text{O}_7\text{-MgSO}_4\text{-H}_2\text{O}$  25 °C 的研究[J]. 科学通报, 1987(19): 1492-1495.
- [12] 李飞, 张思思, 郭亚飞, 等. 多水硼镁石快速合成方法[J]. 中国科技论文, 2014, 9(9): 1080-1082.
- [13] 林联君, 房春晖, 房艳, 等. 一个预测溶液密度的新模型[J]. 盐湖研究, 2006, 14(2): 56-61.
- [14] 房春晖. 一个预测盐湖卤水密度的新的理论模型: 盐湖化学基础理论研究之一[J]. 盐湖研究, 1990(2): 15-20.

责任编辑: 周建军