

偏硼酸锂溶液物种分布和物化性质

许 沙^{1,2} 房 艳¹ 房春晖¹ 周永全^{1,2} 朱发岩^{1,2} 陶 松^{1,2}

(1. 中国科学院青海盐湖研究所, 青海 西宁 810008; 2. 中国科学院研究生院, 北京 100039)

摘 要: 测量了不同浓度 LiBO_2 溶液分别在 298.15 和 323.15 K 的密度、电导和 pH, 通过测得的 pH 和硼酸根离子化学平衡常数计算得到溶液中硼酸根离子的物种分布。根据获得的物种分布结果, 推测溶液中各硼酸根离子之间的相互转化过程, 并分别用偏摩尔体积公式和 Onsager 方程对溶液偏摩尔体积及摩尔电导率进行计算并拟合。对计算得到偏摩尔体积值和极限摩尔电导率值与文献报道的数据进行对比, 计算结果与文献报道值吻合较好。

关键词: 偏硼酸锂; 物种分布; 转化过程; 密度; 电导

中图分类号: O657

文献标识码: A

文章编号: 1008-858X(2012)03-0037-06

引 言

我国硼资源丰富, 硼矿总量位居世界第 4, 主要分布在辽宁、青海、西藏等地^[1-2]。我国青藏高原盐湖卤水大多富含硼、锂, 它们主要以硼酸或硼酸盐形式存在, 储量巨大, 属于多原子阴离子^[3]。近年来, 随着硼资源在各个行业的广泛应用, 对液体矿产资源, 如盐湖卤水、海水及地下卤水的有效开发利用已成为国内外热点。在卤水蒸发浓缩后期, 硼、锂不以固相析出, 从而导致卤水中硼、锂高度富集。大量文献研究表明, 硼酸根离子在水溶液中的存在形式主要依赖于浓度、相反离子、存在温度、pH^[4-9]和时间间隔^[7], 但是到目前为止还未见到准确给出 LiBO_2 溶液中各硼酸根离子分布的报道。本文对偏硼酸锂的物化性质进行研究, 通过测量不同浓度 LiBO_2 密度、pH 值以及电导率, 找出其中硼酸根离子相互转化的变化规律, 对从

盐湖卤水中分离锂、硼的优化工艺和化工生产过程具有重要意义, 为硼化物的制备、提纯工艺等提供理论基础。

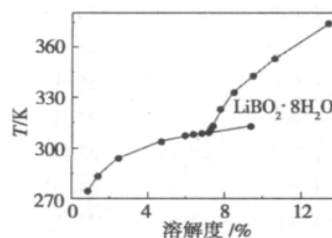


图 1 不同温度下 LiBO_2 溶解度曲线^[10]

Fig. 1 Solubility of LiBO_2 at different temperatures

● solubility of LiBO_2

1 实验部分

将国药生产的偏硼酸锂(CP)进行重结晶, 用甘露醇法测定硼含量。重结晶后用甘露醇法

收稿日期: 2012-03-20; 修回日期: 2012-06-05

基金项目: 中国科学院知识创新工程重要方向项目(KZCX2-EW-307)和中国科学院与国家基金委大科学工程联合基金(11079047)

作者简介: 许沙(1986-), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为溶液结构。E-mail: xusha609@sohu.com。

通信作者: 房艳。E-mail: fangy8@isl.ac.cn。

分析重结晶固体中偏硼酸锂的质量分数为 22.38%。根据不同温度下 LiBO_2 溶解度曲线图^[10], 用二次蒸馏水将重结晶后的偏硼酸锂充分溶解, 二次水由石英亚沸高纯水蒸馏器(SYZ-550 型, 金坛市金南仪器厂)进一步蒸馏制得, 电导率 $\gamma < 1 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ 。配制成一系列的 LiBO_2 溶液。在 298.15 和 323.15 K 下测得的不同浓度 LiBO_2 溶液性质。用密度瓶法分别测量样品在 298.15 和 323.15 K 恒温水浴(恒温精度为 $\pm 0.01 \text{ K}$, 奉化赛福 GDH-1050W 型)中的密度,

同一种溶液相同浓度的密度平行测定 2 组, 相对误差在 0.5% 以内; 用 YSI 3200 电导仪(YSI, USA)测量电导率; 用 Orion 310P-01 型 pH 计测量 pH 值, 精度为 $\pm 0.01 \text{ pH}$ 单位。

2 结果与讨论

在 298.15 和 323.15 K 下测得不同浓度 LiBO_2 溶液的密度 ρ 、pH、电导率 k 以及计算得到的摩尔电导率 Λ_m 结果见表 1。

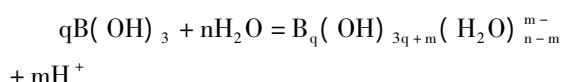
表 1 $\text{LiBO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ 溶液的物化性质

Table 1 The physiochemical properties of $\text{LiBO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ aqueous solutions

298.15 K					323.15 K				
$c/$ ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	$\rho/$ ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	$k/$ ($\text{mS} \cdot \text{cm}^{-1}$)	$\Lambda_m/$ ($\text{S} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$)	pH	$c/$ ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	$\rho/$ ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	$k/$ ($\text{mS} \cdot \text{cm}^{-1}$)	$\Lambda_m/$ ($\text{S} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$)	pH
0.391 3	1.022	15.36	39.25	11.06	0.387 4	1.012	25.34	65.42	10.97
0.414 0	1.024	16.10	38.89	11.07	0.409 9	1.013	25.69	62.67	11.00
0.432 4	1.024	16.37	37.87	11.07	0.428 1	1.014	26.42	61.71	10.98
0.450 1	1.026	16.85	37.43	11.07	0.445 6	1.015	27.16	60.94	10.97
0.473 1	1.027	17.54	37.08	11.12	0.468 3	1.017	27.7	59.15	10.96
0.482 7	1.027	17.59	36.43	11.18	0.478 0	1.017	27.88	58.34	10.92
0.522 4	1.029	18.55	35.51	11.18	0.517 3	1.019	29.73	57.46	10.92
0.526 6	1.030	18.65	35.41	11.19	0.521 4	1.020	29.95	57.44	10.94
0.584 4	1.033	19.75	33.80	11.21	0.578 7	1.023	31.84	55.02	10.96
0.605 0	1.034	20.09	33.21	11.22	0.599 0	1.024	32.49	54.24	10.98
0.661 8	1.038	21.05	31.81	11.24	0.662 5	1.028	33.61	51.29	10.92
0.670 1	1.039	21.16	31.58	11.26	0.701 2	1.029	34.45	49.13	10.89
0.708 4	1.041	21.69	30.62	11.21	0.755 3	1.032	36.45	48.26	11.01
0.764 0	1.044	22.31	29.38	11.23	0.817 0	1.035	38.68	47.34	11.05
0.827 1	—	23.38	28.26	11.22	0.892 5	1.040	40.80	45.72	11.06
					0.982 4	1.045			
					1.091	1.052			

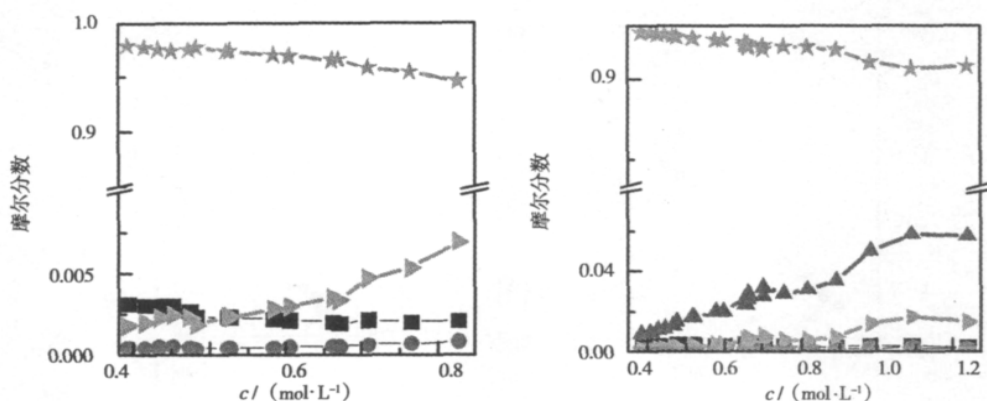
2.1 pH 及溶液物种分布

Ingri^[11-13] 和 Spessard^[14] 用氢电极电势滴定法测定了在不同介质不同离子强度下多聚硼酸根离子平衡常数, 假设 $\text{B}(\text{OH})_3$ (B10) 为反应物, 溶液中生成物为 $\text{B}(\text{OH})_4^-$ (B11)、 $\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_4^-$ (B31)、 $\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_5^{2-}$ (B32)、 $\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4^{2-}$ (B42) 和 $\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4^-$ (B51), 可用通式表示。



平衡常数可记为 K_{qp} 。采用实验 pH 数据, 列物料平衡方程。

$$\begin{aligned} \text{Total Boron} &= [\text{B10}] + [\text{B11}] + 3[\text{B31}] + 3[\text{B32}] + 4[\text{B42}] + 5[\text{B51}] \\ &= [\text{B10}] + K_{11} [\text{B10}] / [\text{H}^+] + 3K_{31} [\text{B10}]^3 / [\text{H}^+] + 3K_{32} [\text{B10}]^3 / [\text{H}^+]^2 + 4K_{42} [\text{B10}]^4 / [\text{H}^+]^2 + 5K_{51} [\text{B10}]^5 / [\text{H}^+]^2 \end{aligned}$$

图2 LiBO_2 溶液在 298.15 和 323.15 K 化学物种分布图Fig.2 The chemical species distribution diagram of LiBO_2 aqueous solutions at 298.15 and 323.15 K

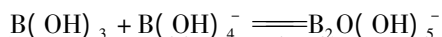
■ $\text{B}(\text{OH})_3$, ★ $\text{B}(\text{OH})_4^-$, ● $\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_4^-$, ▲ $\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_5^{2-}$, ► $\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4^{2-}$, ▼ $\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4^-$

求出复杂溶液中平衡浓度 [B10], 由 [B10] 计算其它物种平衡浓度 [B11]、[B31]、[B32]、[B42] 和 [B51], 然后计算所有物种硼原子摩尔分数并绘制物种分布图。计算时采用牛顿迭代法求解一元超越方程。根据文献报道的平衡常数和测得的 pH, 计算得到不同浓度下 LiBO_2 溶液分别在 298.15 和 323.15 K 的化学物种分布, 如图 2 所示。

通过物种分布图中可以看出, 在 298.15 和 323.15 K 下 LiBO_2 溶液中主要物种相同, 浓度变化趋势几乎一致。随着总硼浓度的增加, 硼酸根离子之间发生不断转化, 但主要物种仍为 $\text{B}(\text{OH})_4^-$, 占溶液中硼酸根离子总量的 90% 以上; 其次为 $\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_5^{2-}$ 、 $\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4^{2-}$ 、 $\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_4^-$ 和 $\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4^-$, 但不同温度下主要物种在总硼浓度中所占比例不同。

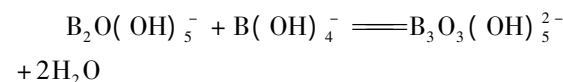
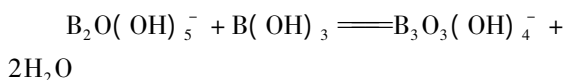
2.2 硼酸根离子间转化

以 298.15 K 下 LiBO_2 溶液的物种分布图为例, 推测溶液中各硼酸根离子之间的相互转化。在 LiBO_2 浓度很低时, 溶液中的硼原子主要以 $\text{B}(\text{OH})_4^-$ 的形式存在, 其余硼酸根离子在溶液中的含量较小。随着 LiBO_2 浓度的升高, 溶液中的极少数 $\text{B}(\text{OH})_4^-$ 与少量的 $\text{B}(\text{OH})_3$ 发生聚合反应, 生成二硼酸根离子^[15]。

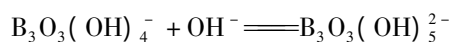


二硼酸根不稳定, 可与 $\text{B}(\text{OH})_3$ 反应生成

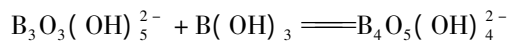
少量的具有硼氧六元环结构的 $\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_4^-$, 还可与 $\text{B}(\text{OH})_4^-$ 反应生成少量的具有硼氧六元环结构的 $\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_5^{2-}$ 。



由于 LiBO_2 溶液呈碱性, 所以溶液中 OH^- 含量较多, $\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_4^-$ 与 OH^- 聚合形成 $\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_5^{2-}$ 。



最终导致随着溶液浓度升高, 溶液中 $\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_5^{2-}$ 的浓度不断增加。溶液中部分 $\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_5^{2-}$ 还可与 $\text{B}(\text{OH})_3$ 发生聚合反应, 生成少量的 $\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4^{2-}$ 。



2.3 密度

不同温度和浓度下 LiBO_2 溶液密度随浓度变化如图 3 所示。随着浓度增加, 溶液密度不断增大; 相同浓度下, 溶液密度随着温度升高密度不断减小。

由于在 LiBO_2 溶液中硼酸离子主要以 $\text{B}(\text{OH})_4^-$ 形式存在, 所以忽略其它硼酸离子的影响, 溶液密度与溶质标准偏摩尔体积的关系可用下列公式^[16]描述。

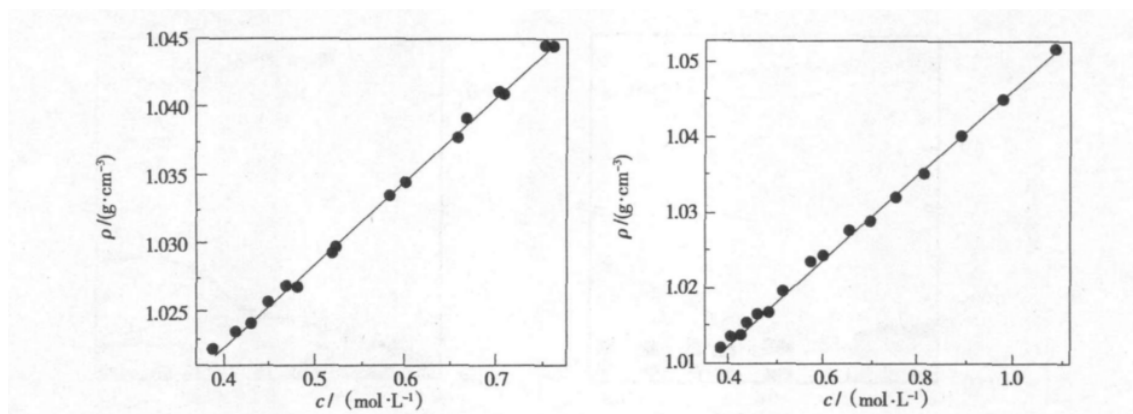


图3 LiBO_2 溶液在 298.15 和 323.15 K 下的密度随浓度变化

Fig.3 Density vs concentration plots for LiBO_2 solutions at 298.15 and 323.15 K

$$\rho = \rho^0 + \frac{M - \bar{V}^0 \rho_0}{1000} c \quad (1)$$

式中 ρ 和 ρ_0 分别是相同温度下溶液密度和纯水密度, M 为溶质质量分数, c 为溶液浓度 ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$), $\bar{V}^0$ ($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$) 是标准态下溶质标准偏摩尔体积。

根据公式 (1) 对 LiBO_2 的偏摩尔体积 $\bar{V}^0$ 进行计算。将 $\frac{M - \bar{V}^0 \rho_0}{1000}$ 看作一个整体, 对 $\rho - c$ 作图, 用 OriginPro 8.0 对数据进行拟合, 计算得出 $\frac{M - \bar{V}^0 \rho_0}{1000}$ 的拟合值, 再通过拟合值计算 LiBO_2 的偏摩尔体积 $\bar{V}^0$ 。计算获得的 298.15 K 和 323.15 K 偏硼酸锂溶液的偏摩尔体积分别为 23.63 与 27.00 $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$, 与 Corti^[16] 等人在

298.15 K 时获得的 23.7 $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ 接近。

2.4 电导率

由计算获得的物种分布图可知, LiBO_2 溶液分别在 298.15 和 323.15 K 下存在多种硼酸盐, 但不同温度下溶液中的主要物种均为 $\text{B}(\text{OH})_4^-$, 由于其它硼酸盐含量较少, 所以忽略其它硼酸离子对溶液的电导率或摩尔电导率的贡献, 我们假设除 $\text{B}(\text{OH})_4^-$ 外的硼酸根离子对溶液的摩尔电导率贡献为 0, 用 Onsager^[17] 公式对摩尔电导率进行计算。

$$\Lambda_m = \Lambda_\infty - A c^{1/2} + B c \quad (2)$$

原公式中 Λ_m 和 Λ_∞ 分别为溶液摩尔电导率和溶液极限摩尔电导率, c 为溶液中各硼酸锂盐的摩尔浓度 ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$); A 、 B 为相应的可调参数。

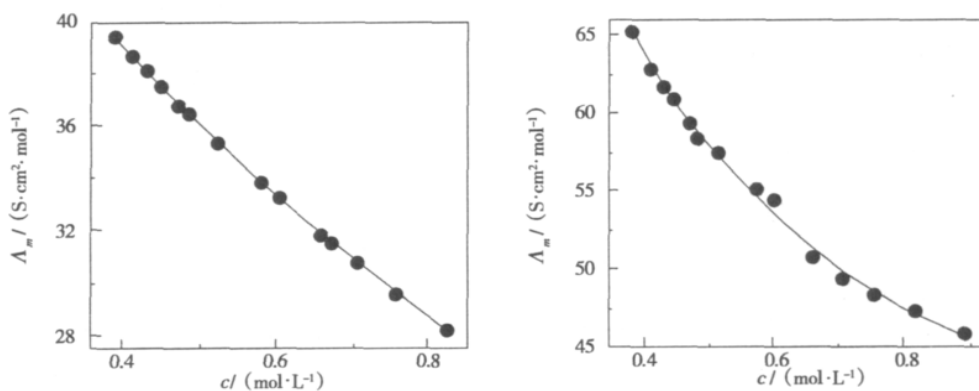


图4 298.15 和 323.15 K 下 LiBO_2 溶液的摩尔电导率随浓度变化

Fig.4 Conductivity vs concentration for aqueous LiBO_2 solution at 298.15 and 323.15 K respectively

(Symbols ● represent experimental values; solid curves represent calculated values from nonlinear fitting)

根据公式(2)对 LiBO_2 的摩尔电导率进行拟合,拟合结果见图4。相同温度下,随着 LiBO_2 溶液浓度的增大,由于溶液中硼酸根离子之间发生聚合反应,导致溶液摩尔电导率不断降低;相同浓度下,随着温度的升高,由于溶液中离子运动加快,导致溶液摩尔电导率升高。通过拟合得

到的 LiBO_2 溶液在 298.15 和 323.15 K 下的极限摩尔电导率见表2。由于本文研究 LiBO_2 溶液的浓度范围较大,所以计算得到的 298.15 K 下极限摩尔电导率 $67.83 \text{ S}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mol}^{-1}$ 与 Corti 等人^[18]研究得到的 $74.21 \text{ S}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mol}^{-1}$ 存在一定偏差。

表2 按式(2)拟合的 LiBO_2 溶液在 298.15 和 323.15 K 下的摩尔电导率参数

Table 2 Values of the parameters of equation 2 for aqueous LiBO_2 solutions at 298.15 and 323.15 K, respectively

T/K	A_∞	$\text{LiB}(\text{OH})_4$		$R\text{-Square}$
		A	B	
298.15	67.83	49.49	6.419	0.998 6
298.15	151.7	192.3	84.62	0.992 1

3 结 论

1) 通过硼酸根离子平衡常数和测得的 pH 值计算,分别给出 LiBO_2 溶液在 298.15 和 323.15 K 时物种分布图。溶液中的主要物种为 $\text{B}(\text{OH})_4^-$,随着 LiBO_2 浓度的增加,硼酸根离子直接发生聚合生成复杂的硼酸根 $\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_5^{2-}$ 以及 $\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4^{2-}$,并推测了整个硼酸盐的转化过程。

2) 根据获得的物种分布结果,用偏摩尔体积方程计算 LiBO_2 溶液的偏摩尔体积,并之前文献做了比较;用 Onsager 方程半经验的计算 LiBO_2 溶液的极限偏摩尔电导率,计算结果与文献报道值均吻合较好。

参考文献:

- [1] 王文侠,严芝兰. 青藏地区硼资源的开发利用[J]. 青海科技,2002,9(2):25-26.
- [2] 郭光远. 青海大柴旦硼资源开发现状和前景[J]. 化工矿物与加工,2006,35(2):1-3.
- [3] 宋彭生,付宏安. 四元交互体系 $\text{Li}^+/\text{Mg}^{2+}/\text{SO}_4^{2-}/\text{B}_4\text{O}_5^{2-}$ - H_2O 25 °C 溶解度和溶液物化性质的研究[J]. 无机化学学报,1991,3(7):344-348.
- [4] Farmer J B. Metal borates[J]. J. Adv. Inorg. Chem., 1982, 25: 187-237.
- [5] Smith G I, Medrano M D. Continental borate deposits of Cenozoic age[J]. Reviews of Mineralogy, 1996, 33: 263-298.
- [6] Schindler M, Hawthorne F C. A bond-valence approach to the structure, chemistry and paragenesis of hydroxy-hydrated

oxysalt minerals. III. Paragenesis of borate minerals [J]. J. Can. Mineral., 2001, 39: 1257-1274.

- [7] Tarasevich B P, Kuznetsov E V. Progress in the polymer chemistry of borates [J]. J. Russ. Chem. Rev., 1987, 56(3): 203-230.
- [8] Schubert D M, Knobler C B. Recent studies of polyborate anions [J]. Phys. Chem. Glasses-Eur. J. Glass Sci. Technol. Part B, 2009, 50(2): 71-78.
- [9] 高世扬,宋彭生,夏树屏,等. 盐湖化学: 新类型硼锂盐湖[M]. 北京: 科学出版社, 2007: 164-170.
- [10] Reburn W T. The system lithium oxide-boric oxide-water [J]. J. Phys. Chem., 1955, 59(1): 6.
- [11] Ingri N. Equilibrium studies of polyanions. 8. On the First Equilibrium Steps in the hydrolysis of boric acid: a comparison between equilibrium in 0.1 M and 3.0 M NaClO_4 [J]. J. Acta Chem. Scand., 1962, 16(2): 439-448.
- [12] Ingri N. Equilibrium studies of polyanions. 10. On the first equilibrium steps in the acidification of $\text{B}(\text{OH})_4^-$, an application of the self-medium method [J]. J. Acta Chem. Scand., 1963, 17(3): 581-589.
- [13] Ingri N. Equilibrium studies of polyanions. 11. Polyborates in 3.0 M $\text{Na}(\text{Br})$, 3.0 M $\text{Li}(\text{Br})$, and 3.0 M $\text{K}(\text{Br})$, a comparison with data obtained in 3.0 M NaClO_4 [J]. J. Acta Chem. Scand., 1963, 17(3): 573-580.
- [14] Spessard J E. Investigations of borate equilibria in neutral salt solutions [J]. J. Inorg. Nucl. Chem., 1970, 32(8): 2607-2613.
- [15] Mesmer R E, Baes C F, Sweeton F H. Acidity measures at elevated temperature. IV. Boric Acid Equilibria [J]. J. Inorg. Chem., 1972, 11(3): 537-543.
- [16] Corti H, Crovetto R, Fernandez-Prini R. Properties of the borate ion in dilute aqueous solutions [J]. J. Chem. Society-Faraday Transactions, 1980, 76: 2179-2186.

- [17] Horvath A L. Handbook of aqueous electrolyte solutions, physical properties, estimation, and correlation methods [M]. New York: Ellis Horwood, Halsted: 1985: 106–284. pairing in $\text{LiB}(\text{OH})_4$ and $\text{NaB}(\text{OH})_4$ aqueous solutions. A solution study[J]. J. Solution Chem. 1980 9 (8) 617–625.
- [18] Corti H, Crovetto R, Fernandez-Prini R. Mobilities and ion-

Chemical Species Distribution and Physicochemical Properties in Aqueous Lithium Metaborate

XU Sha^{1,2}, FANG Yan¹, FANG Chun-hui¹, ZHOU Yong-quan^{1,2}, ZHU Fa-yan^{1,2}, TAO Song^{1,2}

(1. Qinghai Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Sciences, Xining, 810008, China;

2. Graduate School of the Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100039, China)

Abstract: The density, conductivity and pH of the lithium metaborate aqueous in different concentration have been measured at 298.15 and 323.15 K, respectively. The authors calculated the chemical species distributions from pH and the chemical equilibrium constants of polyborates. According to the chemical species distribution, the inter-conversion process among all the borate anions have been inferred in the present paper, the partial molar volume and the empirical coefficients in Onsager's equation of molar conductivity were calculated and fitted. Comparing with the literature, the calculated partial molar volume and the limiting molar conductivity were in good agreement.

Key words: Lithium metaborate; Species distribution; Inter-conversion process; Density; Conductivity

(上接第 36 页)

Determinate BH_4^- of Solutions by Cyclic Voltammetry

TAO Song^{1,2}, FANG Chun-hui¹, FANG Yan¹, ZHOU Yong-quan¹, ZHU Fa-yan^{1,2},

GE Hai-wen¹, XU Sha^{1,2}, CHEN Qiao-lin^{1,2}

(1. Qinghai Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Sciences, Xining 810008, China;

2. Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China)

Abstract: In this paper, the disk Au electrode of electrochemistry cyclic voltammetry was used to determine the concentration of BH_4^- in strong alkaline solutions. The 3-electrode system was used in the experiment, the working electrode is Au, the reference electrode is Hg/HgO, and the auxiliary electrode is Pt or C, respectively. Different concentrations of NaBH_4 were tested in alkaline solutions. We obtain the peak current of corresponding concentration and discuss the influence of different scanning speeds at the same concentration. The cyclic voltammograms of NaBH_4 solution on Ni, Pt electrode were also obtained and contrast to the Au electrode. The result shows that BH_4^- has the highest activities on Au electrode. It is a simple and fast way to determine BH_4^- of 3-electrode system with Au as working electrode and the linear relation is good in the measurement range.

Key words: NaBH_4 solutions; Au electrode; Electrochemistry; Cyclic voltammogram

rights reserved. <http://www.cnki.net>