

含硼水溶液热力学性质研究进展

张爱芸¹, 姚燕²

(1. 河南理工大学, 河南 焦作 454000; 2. 中国科学院青海盐湖研究所, 青海 西宁 810008)

摘要:我国青海盐湖卤水以富含硼、锂而闻名于世。含硼水溶液热力学性质及相平衡的研究具有重要的理论和现实意义。从含硼水溶液热化学、热力学性质及模型等方面综述了已完成的硼酸盐水溶液的研究工作, 并指出了含硼溶液热力学研究存在的问题和发展的方向。

关键词:含硼水溶液; 热化学; 热力学性质及模型

中图分类号: O642.4 文献标识码: A 文章编号: 1008-858X(2008)02-0054-06

1 前言

我国是一个多盐湖的国家, 其中青藏高原上的盐湖卤水富含硼、锂。含硼溶液热力学性质的研究不仅能为实际生产操作过程, 如盐湖资源的开采、卤水的输送、转移和混合、盐类的分离工艺等提供依据; 同时可以揭示物种的生成反应和平衡、溶解度、盐湖的演化进程等现象的实质。研究含硼、锂盐湖体系宏观热力学性质及相平衡具有重要的实际和理论价值。

热力学是一种宏观理论, 用于解决变化过程能量的转变、以及变化的方向和限度问题。能量转变的计算需要热容、标准摩尔生成焓、稀释热等基础数据; 而方向和限度的判断则涉及到熵、吉布斯函数、平衡常数的研究。本文将从含硼溶液热化学、热力学性质及模型及相平衡等方面对相关研究进行综述。

2 含硼水溶液热力学性质

关于含硼水溶液热力学性质的研究将从含硼水溶液热化学性质、热力学性质及各硼物种

的聚合与金属离子缔合研究、模型研究等三个方面进行综述。

2.1 含硼水溶液的热化学性质研究

一些含硼溶液的热化学性质如热容、标准摩尔生成焓、稀释热等已有研究, 李积才等以量热法测量了 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{-Li}_2\text{SO}_4\text{-LiCl-H}_2\text{O}$ 、 $\text{MgB}_4\text{O}_7\text{-MgSO}_4\text{-MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ 体系, 由三相共饱点开始逐步稀释, 直至极稀浓度的系列稀释热和热容, 并计算了体系的相对表观摩尔焓^[1-3]。

姚燕等以量热法测定了 298.15 K 下 $\text{LiCl-Li}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{-H}_2\text{O}$ 体系不同 LiCl 摩尔分数值的系列稀释热、相对表观摩尔焓。讨论了该体系的相对表观摩尔焓随离子强度及 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 离子浓度分数的变化规律, 得到了相对表观摩尔焓与浓度的关系^[4]。他们以同样的方法测定了 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{-H}_2\text{O}$ 体系, 298.15 K 下浓度由稀到过饱和溶液的稀释热、相对表观摩尔焓、溶质和溶剂的偏摩尔焓, 得到了相对表观摩尔焓和表观摩尔热容 C_p , ϕ 与溶液浓度的经验关系式^[4]。

水合硼酸盐的标准摩尔生成焓的研究方面, 李军等用量热法, 测定了常温下水合硼酸盐

在盐酸溶液中的溶解热, 经过相应的热化学循环计算后, 获得了一些水和硼酸盐(钠、钾、镁、锂、钙)的标准摩尔生成焓^[5-8]。找到了一种将水和硼酸盐结构与其标准摩尔生成焓相关联的方法, 即水合硼酸盐的标准摩尔生成焓是水溶液中阳离子、硼氧配阴离子和结构水分子相应热力学性质的加和。用这种“基团贡献法”, 可以预测水合硼酸盐和标准摩尔生成焓, 平均偏差一般不超过 0.5%^[9]。

2.2 含硼水溶液热力学性质以及各硼物种的聚合、与金属离子缔合研究

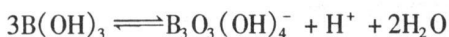
含硼溶液中硼物种易相互聚合也易与金属离子缔合成各种离子对, 确定溶液中硼的热力学性质需要对聚硼和缔硼物种形成的热力学平衡常数进行准确的计算。

含硼溶液中硼物种相互聚合的研究较早以硼酸溶液中的聚合研究居多。

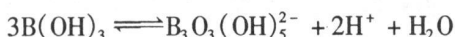
1957~1963年间 Ingri^[10-12]用电位滴定法测量了 25℃时, 不同浓度硼酸溶液在含有不同离子的溶液介质中主要硼氧配阴离子的聚合平衡常数。研究发现, 不同溶液介质中各种硼氧配阴离子的聚合平衡常数相差不大, 数值如下



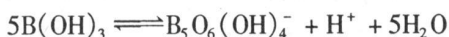
$$\log K_{11} = -9.0 \pm 0.05$$



$$\log K_{13} = -6.48 \pm 0.10$$



$$\log K_{23} = -15.44 \pm 0.20$$



$$\log K_{15} = -6.62 \pm 0.16$$



$$\log K_{24} = -7.34 \pm 0.11。$$

1970年 J. E. Spessard^[13]用碱溶液滴定法测定了 25~90℃的温度范围内, 在不同浓度 NaCl、KCl、Na₂SO₄、CsI 的溶液介质中, 总硼浓度为 0.4 mol·kg⁻¹时, 硼物种在溶液中的平衡常数

$$K_1 = A_H^+ [\text{B(OH)}_4^-] / [\text{B(OH)}_3]$$

$$K_2 = A_H^+ [\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_4^-] / [\text{B(OH)}_3]^3$$

$$K_3 = A_H^+ [\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_5^{2-}] / [\text{B(OH)}_3]^3$$

$$K_4 = A_H^+ [\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4^{2-}] / [\text{B(OH)}_3]^4$$

$$K_5 = A_H^+ [\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4^-] / [\text{B(OH)}_3]^5。$$

平衡常数的研究发现, 在 NaCl 介质中温度升高, K_1 增大, K_4 变小, 随着 NaCl 浓度的增大, K_1 、 K_2 、 K_4 增大。随着阳离子半径的增大, K_1 、 K_2 、 K_4 减小。在饱和盐溶液中 K_1 、 K_2 、 K_3 、 K_4 达到最大。

1972年 R. E. Mesmer 用氢电极浓差电池对硼酸在 KCl 溶液中的平衡进行了研究, 研究发现, 当硼酸的浓度较稀时, 平衡常数随溶液的离子强度的变化不大, 而随着温度的降低有所降低, 平衡常数随压力的变化, 研究显示在压力较小时其随压力的变化很小。同时发现, K_1 在所研究的温度范围内随着介质离子强度的增大而增大^[14]。

1967年 Barres^[15]用盐酸滴定法测量了 25℃时主要硼氧配阴离子在纯水中的离解平衡常数。

1973年 Jain^[16]用冰点降低法分别研究了主要硼氧配阴离子在纯水及离子强度为 10 mol·kg⁻¹的 Na₂SO₄ 溶液中的离解平衡常数。

1971年 Saral. Grassino^[17]用特殊的离子电极测定了氟离子和氢氧根离子在硼酸和氟化钠混合溶液中的平衡浓度, 并计算了 25℃和 35℃时硼酸中的三个氢氧离子在 NaNO₃ 溶液介质中分别被第一、第二、第三、第四个氟离子取代的取代反应平衡常数。

关于含硼溶液中硼物种与金属离子的缔合研究, 以碱土金属、碱金属与硼氧配阴离子缔合平衡研究较多。

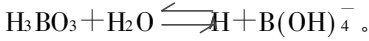
1976年 Reardon^[18]在加有碱土金属氯化物的硼酸钠稀溶液中, 用电位滴定法得到了碱土金属硼酸盐离子的缔合平衡常数, 研究的温度范围为 10~50℃。

1980年 Bassett R. L.^[19]利用已有的研究结果, 对 29 种硼的聚和物、缔合离子对的平衡常数、吉布斯自由能等热力学数据进行了准确的计算, 具体数据可以参阅文献。

将缔合常数的研究结果与 Owen, King^[20]实验数据得到的 5~55℃时的 $\text{pK}(\text{NaH}_2\text{BO}_3)$ 值作

比较,与电位测定值一致。并将计算出的 $\text{MgH}_2\text{BO}_3^+$ 、 $\text{CaH}_2\text{BO}_3^+$ 、 NaH_2BO_3 的 $\text{p}K$ 值应用于海水,得到硼酸的表现离解常数为 8.73。

1985 年 Hersher J. P. 等人^[21]以电动势测量的方法研究了 25℃时,溶液离子强度 $I=0.5\sim 6\text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$, NaCl 、 Ca-Mg-Cl 体系中硼酸的平衡常数 $\text{p}K^*$ 。平衡反应如下



利用测得的 $\text{p}K^*$ 值确定了 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 与 $\text{B}(\text{OH})_4^-$ 及离子对的相互作用的 Pitzer 参数,具体参数见原文献。

1987 年 Simonson 等人在低总硼浓度范围内,用氢电极和 Ag/AgCl 电极对研究了 5~55℃温度范围内体系 $\text{B}(\text{OH})_3\text{-MB}(\text{OH})_4\text{-MCl-H}_2\text{O}$ ^[22] 的电动势,其中 $M=\text{Na}, \text{K}$, M 的离子强度为 $3\text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。用电动势测定值拟合 Pitzer 混合电解质溶液方程求得了 MCl 溶液介质中 $\text{MB}(\text{OH})_4$ 的痕量活度系数及 Pitzer 的纯盐参数 $\beta^{(0)}$ 、 $\beta^{(1)}$ 、 C^ϕ 和 $\theta_{\text{B,Cl}}$ 、 $\Psi_{\text{Na,B,Cl}}$ 等混合电解质参数。他们又以同样的方法在低总硼浓度下,研究了 5~55℃温度范围内体系 $\text{B}(\text{OH})_3\text{-NaB}(\text{OH})_4\text{-MCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ 的电动势^[23],其中 $M=\text{Ca}, \text{Mg}$ 。用实验测定值拟合 Pitzer 混合电解质溶液方程,求得了 $\text{MgB}(\text{OH})_4^+$ 、 $\text{CaB}(\text{OH})_4^+$ 离子对的缔合平衡常数。

1988 年 Vincenz Brandani^[24]在 40~100℃温度范围内,用等压法测定了硼酸水溶液浓度为 0.4~6 $\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ 时的水蒸汽压,水和硼酸的活度系数,并求得了硼酸的熔融焓。

1988 年 Howard R. R. 等人^[25]采用由 Pt/H_2 电极与 Ag/AgCl 参考电极对,在温度为 25℃,离子强度为 0.7 $\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ 时,对硼酸根的碱金属及碱土金属的溶液进行电位滴定,计算了 Na^+ 、 Li^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Sr^{2+} 与 $[\text{B}(\text{OH})_4]^-$ 形成缔合离子对的平衡常数 K_{MB}^* ,研究发现,聚合离子对的稳定常数与阳离子的离子半径及离子电荷的平方有关,离子电荷大则稳定常数大,离子半径大则稳定常数小。常见阳离子与 $\text{B}(\text{OH})_4^-$ 形成缔合离子对的平衡常数 K_{MB}^* 由大到小的排列顺序为 $\text{Mg}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Sr}^{2+} > \text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{K}^+$

1990 年 Dickson^[26]在 KCl 溶液和合成海水体系中,分别研究了硼酸的热力学性质。两体系中采用的是高精度电位测定系统氢电极和 Ag/AgCl 电极组成的无液接电池,确定了合成海水体系及 KCl 溶液介质中硼酸的化学计量离解平衡常数。

2000 年 W. A. Byers^[27]测定了无水单硼酸锂在 300~400℃的温度范围内水中的溶解度。单硼酸锂在水中的溶解反应为 $\text{LiBO}_2(\text{s}) + \text{H}_{(\text{aq})}^+ + \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} \rightleftharpoons \text{Li}_{(\text{aq})}^+ + \text{H}_3\text{BO}_{3(\text{aq})}$,并建立了该反应的平衡常数与温度的关系。

针对我国盐湖卤水高含硼、锂的特点,含硼水盐体系的热力学性质研究有一定进展。

1995~2000 年间,宋彭生等人^[28-32]用氢电极和 Ag/AgCl 电极组成了无液接电池,在总硼浓度小于 0.05 $\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ 情况下,先后研究了 $\text{H}_3\text{BO}_3\text{-LiB}(\text{OH})_4\text{-LiCl-H}_2\text{O}$ 、 $\text{H}_3\text{BO}_3\text{-LiB}(\text{OH})_4\text{-MgCl}_2\text{-LiCl-H}_2\text{O}$ 、 $\text{K}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{-LiCl-H}_2\text{O}$ 、 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{-CaCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ 和 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{-LiCl-H}_2\text{O}$ 体系热力学性质。其中四硼酸根离子在溶液中的解离方式为 $\text{B}_4\text{O}_7^{2-} + 7\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{B}(\text{OH})_4^- + 2\text{H}_3\text{BO}_3$,确定了 $\text{LiB}(\text{OH})_4$ 离子对的 Pitzer 参数和 $\text{MgB}(\text{OH})_4^+$ 、 $\text{LiB}(\text{OH})_4$ 离子对的缔合平衡常数及硼酸的热力学离解常数,计算 $\text{LiB}(\text{OH})_4$ 的痕量活度系数,拟合得到 $\text{MgB}(\text{OH})_4^+$ 、 $\text{LiB}(\text{OH})_4$ 、 $[\text{CaB}(\text{OH})_4]^+$ 的缔合常数与温度的关系式,并计算了缔合过程的 ΔG^0 、 ΔS^0 、 ΔH^0 、 ΔCp^0 的标准值,指出熵是形成缔合对的推动力。

2000 年姚燕^[33-34]等人用锂离子选择性电极和 Ag/AgCl 电极测定了 298.15 K 下 $\text{LiCl-Li}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{-H}_2\text{O}$ 体系中不同离子强度、不同 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 离子强度分数时 LiCl 的平均活度系数。并用迭代及多元线性回归法,求取了 LiB_4O_7^- 离子对的离解和缔合平衡常数及 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 的 Pitzer 离子作用参数 $\beta^{(0)}$ 、 $\beta^{(1)}$ 、 C^ϕ 及混合盐作用参数 $\theta_{\text{B,Cl}}$ 、 θ_{ClLiB} 、 $\psi_{\text{Li,B,Cl}}$ 、 $\psi_{\text{Li,ClLiB}}$ 。本研究考虑的缔合平衡为 $\text{B}_4\text{O}_7^{2-} + \text{Li}^+ \rightleftharpoons \text{LiB}_4\text{O}_7^-$,研究发现 LiCl 在 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 介质中平均活度系数随 Y_b 的增大而增大。

2.3 含硼水溶液的热力学性质及模型研究

1968 年,加拿大的 Platford R. F.^[35]曾用等压

法在 25 °C 时, 测定了偏硼酸钠、四硼酸钾、硼氟酸钠和硼酸的渗透系数和活度系数, 四硼酸钠在其溶解度范围内与较易溶的钾盐的扩散行为相似。偏硼酸钠与四硼酸钾的平均活度系数都较低, 说明硼溶液中存在着部分缔合。后来他们又以冰点降低法研究了相应体系的渗透系数和活度系数, 并与已有等压研究数据进行比较, 发现在低浓度范围内两种实验方法的数据偏差较大^[39], 这可能是由于等压法研究时硼酸挥发产生的。

关于含硼溶液热力学模型方面, 使用最广泛的是 Pitzer 模型。众所周知, 20 世纪 70 年代, Pitzer 从严格的统计力学出发, 将 Debye-Huckel 电解质溶液理论, 由稀的溶液推广到可达 $6 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的浓溶液。20 世纪 80 年代, Pitzer 和 Simonson 处理了从无限稀释溶液到熔盐在高压、高温条件下的电解质水溶液性质。20 世纪 90 年代, Clegg 和 Pitzer 发展了 Pitzer-Simonson (PS) 理论, 使它能处理更加复杂的体系, 被称之为 Pitzer-Simonson-Clegg (PSC) 理论^[37]。含硼水溶液热力学模型的研究多数以 Pitzer 模型为基础。

1989 年 B. R. Bowsher^[38] 从分隔矩阵 IR 研究中获得振动频率, 计算了 H_3BO_3 在 100 ~ 1 500 K 的温度范围内的焓、熵、热容和吉布斯自由能。并研究了硼酸解离反应在常温 298 K 及 500 ~ 1 500 K 的温度范围内反应自由能变化及平衡常数。

1986 年 Felmy 和 Weare 采用 Harvie 建立的适用于高硼酸盐浓度的化学平衡模型, 对含硼酸根离子体系 $\text{Na-K-Mg-Ca-H-Cl-SO}_4^{2-}\text{-CO}_2\text{-B(OH)}_4\text{-H}_2\text{O}$ 中硼酸盐平衡进行了研究^[39]。在总结前人提出的含硼电解质水溶液电动势、等压法溶解度测定数据以及热力学平衡常数、化学计量平衡常数的基础上, 进行了模型参数化研究, 给出了溶液中 Na^+ 、 K^+ 与 B(OH)_4^- 和 $\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})^-$ 、 $\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4^{2-}$ 的离子作用参数, 以及 MgB(OH)_4^- 、 CaB(OH)_4^- 等含硼阴离子与其它阴离子的作用参数。参数化的模型被应用到高离子强度、高总硼浓度的天然 Searle 盐湖硼酸盐矿物平衡预测研究中, 模型的计算与实验

值相一致, 与野外观测值相近, 初步展示了 Pitzer 离子作用模型对高离子强度、高总硼浓度天然水的适应性, 说明硼化学行为能够由化学平衡和离子作用结合起来表示。

1990 年 Christine^[40] 用盐酸滴定法确定了 10 ~ 35 °C 的温度范围内, 四水单硼酸钠在水中的溶解度与温度的关系。同时研究了偏硼酸钠对单硼酸钠溶解度的影响。并拟合了单硼酸钠水溶液 20 °C 时粘度与浓度的关系、20 °C 和 40 °C 的密度与浓度的关系以及 20 °C 扩散系数的表达式。

1995 年 Weres O.^[41] 在 277 °C 和 317 °C 条件下, 研究了 $\text{Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$ 体系热力学性质。当 Na/B 的摩尔比为 0 ~ 1.5, 及溶液质量分数为 3% ~ 80% 的范围内, 确定了水和硼酸的活度系数和 pH 值。同时研究了硼酸在气相和液相的蒸汽压, 活度系数适用于多种络硼阴离子的模型。采用改进的 Pitzer-Simonson 电解质溶液模型, 模拟了高浓度硼酸钠水溶液性质, 水的活度系数计算值与实验值有很好的-致性, 同时获得了一种可估算相应平衡常数的计算方法。

以往关于含硼体系的研究仅限于低总硼浓度范围, 由于我国盐湖资源的高硼锂特点, 研究高总硼浓度含硼溶液的热力学性质及模型十分重要。姚燕等人对 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{-H}_2\text{O}$ ^[42-43], $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{-MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ ^[44-45], $\text{K}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{-H}_2\text{O}$ ^[46-47], $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{-LiCl-H}_2\text{O}$ ^[48-50], $\text{Li}_2\text{SO}_4\text{-Li}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{-H}_2\text{O}$ ^[51] 体系分别以等压法和电动势法进行了广泛离子强度范围和不同温度下的热力学性质的研究。在不同的总硼浓度范围内, 考虑了 B(OH)_4^- 、 $\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_4^-$ 、 $\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4^{2-}$ 和 H_3BO_3 四种硼物种间不同的物种转化反应平衡, 并将因物种转化引起的溶剂水的变化对浓度的影响考虑进去。以 Pitzer 渗透系数和活度系数方程为基础, 并对其进行了修正, 将等压法和电动势法两种方法获得的关于该体系的热力学性质相结合, 共同拟合一套关于含硼物种的离子相互作用参数。计算了该混合体系的渗透系数, 并揭示了它们的变化规律。

3 结 语

由于硼酸盐在水溶液中自身结构的多变性

和复杂性, 以及硼酸盐水溶液体系一般都存在过饱和现象, 这些因素都给获得准确可靠的热力学数据带来一定难度, 到目前为止含硼物种水溶液热力学性质的研究尚不充分。

关于含硼水溶液热力学性质的研究方法上, 应将传统的溶液化学研究方法如电位滴定、冰点降低、电动势法和等压法等, 与现代仪器分析手段(电导率仪、微量热仪、红外光谱仪、核磁共振仪、拉曼光谱仪、X 射线衍射仪、电子自旋共振仪以及原子力显微镜等)相结合, 研究含硼水溶液的热力学性质、溶液中硼物种的存在形式以及不同硼物种间的离解、缔合等研究。将传统方法的研究结果与仪器分析结果相结合, 认识不同总硼浓度以及溶液中其它离子对溶液中粒子的存在形式及相互作用的关系, 从中找出规律。

由硼酸盐与其它盐类形成的水溶液体系很多, 其在不同温度、浓度、压力的混合体系就更多, 已有研究多数是在常温、常压下, 多温、多压下含硼溶液热力学研究的数据很缺乏。在含硼卤水体系热力学性质研究方面还需要完成大量的实验研究工作, 来充实和完善热力学基础数据。然而, 试图测定所有体系的实验数据是不可能的。因此, 需要在上述研究工作和现代电解质溶液理论的基础上, 建立含硼水溶液物理化学性质的关联模型。所以含硼水溶液热力学性质研究的另一方面是对获得的数据和其它仪器分析结果进行分析, 找出硼物种的存在形式与水溶液中总硼浓度、溶液中其它离子的种类与浓度之间的关系, 以及溶液中粒子的存在形式与热力学性质之间的定性、定量关系, 并进行模型研究, 以求用简单的含硼水溶液的硼物种的种类、浓度、温度、其它离子种类浓度等来描述和预测混合体系的热力学性质。从分子、原子水平上揭示含硼水溶液中离子的存在形式与热力学性质之间的关系。

参考文献:

[1] 李积才, 翟宗玺, 曾忠民, 等. 盐湖溶液热化学(IV) $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{-Li}_2\text{SO}_4\text{-LiCl-H}_2\text{O}$ 体系 298.15 K 时稀释热、热盐和表观摩尔热焓的研究[J]. 盐湖研究, 1993(1): 34—

[2] Li J. C. Wei J. H. Gao S. Y. Heat of dilution, Heat capacities and apparent molal enthalpies of $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{-Li}_2\text{SO}_4\text{-LiCl-H}_2\text{O}$ systems at 298.15 K[J]. J. Thermal Analysis, 1998(52): 497—504.

[3] 李积才, 翟宗玺, 曾忠民, 等. 盐湖盐类水溶液 298.15 K 时稀释热和表观摩尔焓的研究[J]. 物理化学学报, 1994(10): 759—764.

[4] 尹国寅. 硼酸盐水溶液振动光谱和硼酸盐物理化学[D]. 西安: 中国科学院青海盐湖研究所西安二部, 2005.

[5] Li Jun, Gao Shiyang, Xia Shuping, et al Thermochemistry of hydrated magnesium borates[J]. J. Chem. Thermodynamics, 1997, 29(4): 491—497.

[6] Li Jun, Gao Shiyang, Xia Shuping, Li Bing. Thermochemistry of hydrated calcium borates[J]. J. Chem. Thermodynamics, 1997, 29(10): 1071—1075.

[7] Li Jun, Li Bing, Gao Shiyang, Xia Shuping. Thermochemistry of hydrated potassium and sodium borates[J]. J. Chem. Thermodynamics, 1998, 30(4): 425—430.

[8] Li Jun, Li Bing, Gao Shiyang, Xia Shuping. Thermochemistry of hydrated lithium borates[J]. J. Chem. Thermodynamics, 1998, 30(6): 681—688.

[9] Li Jun, Li Bing, Gao Shiyang. Calculation of thermodynamic properties of hydrated borates by group contribution method[J]. Phys. Chem. Minerals, 2000(27): 342—346.

[10] Nils Ingrï, Gösta Lagerstöm, Mina Frydman, Lars Gunnar Silfén. Equilibrium Studies of Polyanions II Polyborates in NaClO_4 Medium[J]. Acta Chemica Scandinavica, 1957, 11(6): 1034—1058.

[11] Nils Ingrï. Equilibrium Studies of Polyanions 8. On the First Equilibrium Steps in the Hydrolysis of Boric Acid, a Comparison between Equilibria in 0.1 M and 3.0 M NaClO_4 [J]. Acta Chemica Scandinavica, 1962, 16(2): 439—448.

[12] Nils Ingrï. 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]. Acta Chemica Scandinavica, 1963(17): 573—580.

[13] Spessard J E. Investigations of borate equilibria in neutral salt solutions[J]. J. inorg. nucl. Chem. 1970, 32: 2607—2613.

[14] Mesmer R E, Baes JR C F, Sweeton F H. Acidity Measurements at Elevated Temperatures. VI. Boric Acid Equilibria[J]. Inorganic Chemistry. 1972, 11(3): 537—543.

[15] Barres M. Contribution à l'étude de l'isopolycondensation des borates alcalins par electrometrie et partages[J]. Rev. Chim. Miner., 1967(4): 803—838.

[16] Jain D V S, Jain C M. Studies of polyanions & polycations by glauber salt cryoscopy: Part IV—polyanions of boron & their equilibrium processes[J]. Indian J. Chem., 1973(11): 1281—1284.

[17] Grassino S L, Hume D N. Stability constants of mononuclear fi-

- uoborate complexes in aqueous solution[J]. J. inorg. nucl. Chem, 1971, 33(2): 421—428.
- [18] Reardon E J. Dissociation constants for alkali earth and sodium borate ion pairs from 10 to 50 °C[J]. Chem. Geology. 1976 (18): 309—325.
- [19] Bassett R L. A critical evaluation of the thermodynamic data for boron ions, ion pairs, complexes, and polyanions in aqueous solution at 298.15 K and 1 bar[J]. Geochimica Acta, 1980 (44): 1151—1160.
- [20] Owen B B. The dissociation constant of boron acid from 10 to 50°[J]. J. Am. Chem. Soc., 1934(56): 1695—1697.
- [21] Hershey J P, Fernandez M, Milne P J, Millero F J. The ionization of boric acid in NaCl, Na-Ca-Cl, and Na-Mg-Cl solutions at 25 °C[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1986 (50): 143—148.
- [22] Simonson J M, Roy R N, Roy L N, Johnson D A. The thermodynamics of aqueous borate solutions I. Mixtures of boric acid with sodium or potassium borate and chloride[J]. J. Solution Chem., 1987, 16(10): 791—803.
- [23] Simonson J M, Roy R N, Mrad D, Lord P, Roy L N, Johnson D A. The thermodynamics of aqueous borate solutions. II. Mixtures of boric acid with calcium or magnesium borate and chloride[J]. J. Solution Chem., 1988, 17(5): 435—446.
- [24] Brandani V, Re G D, Giacomo G D. Thermodynamics of aqueous solutions of boric acid[J]. J. Solution Chem., 1988, 17(5): 429—434.
- [25] Howard R R, Constant M G van den Berg. Determination of borate ion-pair stability constants by potentiometry and non-approximative linearization of titration data[J]. Talanta, 1988, 35(4): 271—275.
- [26] Dickson A G. Thermodynamics of the dissociation of boric acid in potassium chloride solutions from 273.15 to 318.15 K[J]. J. Chem. Eng. Data, 1990(35): 253—257.
- [27] Byers W A, Tindsay W T Jr, Kuning R H. Solubility of Lithium Monoborate in High-Temperature Water[J]. J. Solution Chem, 2000, 29(6): 541—559.
- [28] 宋彭生, 王东宝, 杨家振. 硼酸盐水溶液热力学研究 II $\text{H}_3\text{BO}_3\text{-LiB}(\text{OH})_4\text{-LiCl-MgCl}_2$ 体系[J]. 化学学报, 1995 (53): 985—991.
- [29] Wang Dong-Bao, Song Peng-Sheng, Yang Jia-Zhen. Thermodynamics of mixture of boric acid with lithium borate and chloride [J]. Chinese J. Chem., 1994, 12(2): 97—104.
- [30] Wang Dong-Bao, Song Peng-Sheng, Yang Jia-Zhen. Thermodynamic study of aqueous borates III. The standard association constant of the ion pair $\text{Li}^+\text{B}(\text{OH})_4^-$ [J]. J. Chem. Thermodynamics, 1997, 29(11): 1343—1351.
- [31] 孙柏, 杨家振, 宋彭生, 等. 硼酸盐水溶液热力学研究——4. 离子对 $[\text{CaB}(\text{OH})_4]^+$ 标准缔合常数的确定[J]. 化学学报, 1999, 57(9): 992—996.
- [32] Yang Jia-Zhen, Sun Bai, Song Peng-Sheng. Thermodynamics of ionic association I The standard association constant of the ion pair $\text{Li}^+\text{B}(\text{OH})_4^-$ Thermochimica Acta, 2000(352—353): 69—74.
- [33] 田海滨, 姚燕, 宋彭生, 等. 298.15 K 下 $\text{LiCl-Li}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{-H}_2\text{O}$ 体系中 LiCl 的活度系数和解离平衡研究[J]. 盐湖研究, 2000, 8(4): 29—36.
- [34] 田海滨, 姚燕, 宋彭生. 298.15 K 下 $\text{LiCl-Li}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{-H}_2\text{O}$ 体系中 LiCl 的活度系数和缔合平衡研究[J]. 化学研究与应用, 2000, 12(4): 405—408.
- [35] Platford R F. Osmotic and activity coefficients of some simple borates in aqueous solution at 25 °C[J]. Can. J. Chem., 1969 (47): 2271—2273.
- [36] Platford R F. Osmotic and activity coefficients of some simple borates in aqueous solution at the freezing point[J]. Can J Chem., 1971(49): 709—711.
- [37] 佟静, 李景斌, 张庆国, 等. PMIBF_4 水溶液中的应用[J]. 化学学报, 2007, 65(4): 315—322.
- [38] Bwosher B R, Dickinson S, Ogden J S, Young N A. New estimates for the thermodynamic functions of molecular boric acid [J]. Thermochimica Acta, 1989(141): 125—130.
- [39] Felmy A R, Weare J H. The prediction of borate mineral equilibria in nature waters: Application to Seare Lake, California [J]. Geochim. Cosmochim. Acta, 1986, 50(11): 2771—2784.
- [40] Frances C, Biscans B, Lagüerie C. Some physicochemical data on tetrahydrate sodium perborate in aqueous solutions[J]. J. Chem. Eng. Data, 1990(35): 423—426.
- [41] Weres O. Vapor pressure, speciation, and chemical activities in highly concentrated sodium borate solutions at 277 and 317 °C[J]. J. Solution Chem., 1995, 24(5): 409—522.
- [42] 张爱芸, 姚燕, 宋彭生. 298.15 K 下 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{-H}_2\text{O}$ 体系水蒸汽分压及渗透系数的等压测定和离子相互作用模型[J]. 高等学校化学学报, 2004, 25(10): 1934—1936.
- [43] Zhang Aiyun, Yao Yan, Song Pengsheng. Isopiestic Determination of the osmotic Coefficients and Pitzer model Representation for the $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7(\text{aq})$ at $T=298.15\text{ K}$ [J]. J. Chem. Thermodynamics, 2005, 37(2): 101—109.
- [44] 张爱芸, 姚燕, 杨吉民, 等. $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{-MgCl}_2(\text{B})\text{-H}_2\text{O}$ 体系热力学性质的等压研究及离子相互作用模型的表述[J]. 化学学报, 2004, 62(12): 1089—1092.
- [45] 张爱芸, 姚燕. 298.15 K $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{-MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ 体系热力学性质的电动势法测定及离子相互作用模型的研究[J]. 化学学报, 2006, 64(6): 501—507.
- [46] 李丽娟, 姚燕, 宋彭生. $\text{K}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 的 Pitzer 参数的计算[J]. 盐湖研究, 2002, 10(4): 38—43.
- [47] 李丽娟, 姚燕, 宋彭生. 25 °C 时 $\text{K}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{-H}_2\text{O}$ 体系的离子相互作用模型研究[J]. 盐湖研究, 2004, 12(3): 23—28.

Synthesis of $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ Particles by Low-temperature Solid State Method

ZHANG Guang-hui^{1,2}, LONG Guang-ming¹

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

2 *Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100049, China*)

Abstract: The reaction precursors were synthesized by low temperature solid state method using $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{FeCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ and $\text{SrCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ as the raw materials. The black strontium ferrites particles were obtained by calcination of precursors. The composition phase, properties of the products were studied by TG-DTA, XRD and VSM.

Key words: Low-temperature solid state method; Strontium ferrite; Magnetic materials

(上接 59 页)

[48] 杨吉民, 姚燕, 张爱芸, 等. 298.15 K 下 $\text{LiCl}-\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7-\text{H}_2\text{O}$ 体系热力学性质的等压研究[J]. 盐湖研究, 2004, 12(3): 31-38.

[49] 杨吉民, 姚燕, 张爱芸, 等. 273.15 K 下 $\text{LiCl}-\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7-\text{H}_2\text{O}$ 体系热力学性质的等压研究[J]. 盐湖研究, 2005, 13(1): 19-24.

[50] 杨吉民, 姚燕, 张爱芸, 等. $\text{LiCl}-\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7-\text{H}_2\text{O}$ 体系在 298.15 K 下热力学性质的等压研究(J). 高等学校化学学报, 2006, 24(4): 735-738.

[51] 元文萍, 姚燕, 宋彭生. 298.15 K 下 $\text{Li}_2\text{SO}_4-\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7-\text{H}_2\text{O}$ 体系热力学性质的等压研究[J]. 盐湖研究, 2005, 13(4): 29-34.

Thermodynamics of Aqueous Solutions Containing Borates

ZHANG Ai-yun¹, YAO Yan²

(1. *Henan Polytechnic University, Jiaozuo, 454000, China;*

2. *Qinghai Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Sciences, Xining, 810008, China*)

Abstract: The salt lakes on the Qinghai-Xizang plateau of China are famous for their high concentration of boron and lithium in brines. The solution properties of the salt lake brine system are obviously important for comprehensive utilization of brine and for investigation of the formation and evolution of Li, B-bearing salt lakes. This paper gives an overview of the studies on thermochemistry, thermodynamics and model for systems containing borates. The development orientation has been advised.

Key words: Aqueous solutions containing borates; Thermodynamics and model; Thermochemistry