

Mg(BO₂)₂在MgCl₂水溶液中的相平衡与化学平衡

李瑶瑶¹ 周 桓^{*1} 王星帆² 吴 鹏² 张 敏¹ 李文轩² 阎 波²

(¹天津科技大学化学工程与材料学院,天津 300457)

(²天津科技大学海洋与环境学院,天津 300457)

摘要: 借助拉曼光谱和X射线衍射(XRD)检测手段,对Mg(BO₂)₂在MgCl₂水溶液中水解的固液相平衡与物种化学平衡规律进行了研究。结果表明,MgCl₂对Mg(BO₂)₂的溶解转化、多硼氧配阴离子的物种分布有很大影响:(1)随着MgCl₂浓度从0达到饱和,Mg(BO₂)₂的表观饱和浓度从0.79%增加到1.96%,pH值从9.96降到6.27;(2) Mg(BO₂)₂在纯水中水解形成固相Mg₂B₆O₁₁·15H₂O和Mg(OH)₂,在MgCl₂溶液中形成固相Mg₂B₆O₁₁·15H₂O和Mg₃Cl₂(OH)₄·4H₂O;(3) Mg(BO₂)₂在纯水中水解,硼的物种主要为B₄O₅(OH)₄²⁻和B₃O₃(OH)₄⁻,分别占液相总硼含量的49.81%和19.54%。在MgCl₂饱和溶液中,主要为B₃O₃(OH)₄⁻和B₅O₆(OH)₄⁻,分别占液相总硼含量的44.57%和40.00%。

关键词: Mg(BO₂)₂; MgCl₂; 拉曼光谱; 化学平衡; 溶液结构

中图分类号: P578.93; O642.4²; O642.4³

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2020)08-1421-09

DOI: 10.11862/CJIC.2020.141

Phase Equilibria and Chemical Equilibrium of Mg(BO₂)₂ in MgCl₂ Aqueous Solution

LI Yao-Yao¹ ZHOU Huan^{*1} WANG Xing-Fan² WU Peng² ZHANG Min¹ LI Wen-Xuan² YAN Bo²

(¹Tianjin University of Science and Technology College of Chemical Engineering and Materials Science, Tianjin 300457, China)

(²Tianjin University of Science and Technology College of Marine and Environmental Sciences, Tianjin 300457, China)

Abstract: The solid liquid phase equilibria and species chemical equilibrium of Mg(BO₂)₂ dissociated in MgCl₂ aqueous solution were studied by means of Raman spectroscopy and X ray diffraction (XRD). The results indicate that the MgCl₂ concentration has a great influence Mg(BO₂)₂ dissociation. (1) With the increasing of MgCl₂ concentration from 0 to saturated state, the apparent solubility of Mg(BO₂)₂ increased from 0.79% to 1.96%, and pH value decreased from 9.96 to 6.27; (2) Solid species are changed gradually from Mg₂B₆O₁₁·15H₂O and Mg(OH)₂, to Mg₂B₆O₁₁·15H₂O and Mg₃Cl₂(OH)₄·4H₂O; (3) Main species of polyborate anions change from B₄O₅(OH)₄²⁻ and B₃O₃(OH)₄⁻ with the accounts of 49.81% and 19.54%, to B₃O₃(OH)₄⁻ and B₅O₆(OH)₄⁻ with accounts of 44.57% and 40.00%, respectively.

Keywords: magnesium metaborate; magnesium chloride; Raman spectroscopy; chemical equilibrium; solution structure

硼是盐湖卤水的重要化学组成之一。随着对盐湖资源的开发利用,有关硼在卤水中的存在形态、富集与分离规律备受关注。高世扬等^[1]根据中国盐湖卤水的特征,开创了硼锂盐湖化学研究;国内学者^[2]还发现了镁硼酸盐体系的一些特殊现象,

如“过饱和溶解度”、“稀释成盐”和“同离子增溶效应”等^[3-4]。探索这些现象的本质规律,对发展和利用硼化学有重要意义。

近年来,Raman光谱、傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR)、X射线衍射(XRD)等检测方法已广泛应用于

收稿日期:2019-10-19。收修改稿日期:2020-04-13。

国家自然科学基金(No.U1407204,U1707602)、天津市教委创新研究团队(No.TD12-5004)和天津市海洋资源与化学重点实验室开放基金(No.201602)资助。

*通信联系人。E-mail:zhouhuan@tust.edu.cn

溶液结构的研究^[5-10],由于 Raman 检测硼氧配阴离子特征峰更为明显^[11],因此 Raman 光谱更多用于硼酸盐水溶液结构化学研究。

针对硼酸盐在水溶液中的存在形态,宋彭生^[12]曾研究了章氏硼镁石及三方硼镁石在纯水及某些盐溶液中的溶解平衡和相转化关系,并表明当章氏硼镁石溶于水,液相中硼的物种形态主要是 $\text{B}(\text{OH})_4^-$ 、 $\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4^{2-}$ 和 $\text{B}(\text{OH})_3$ 。戈海文^[13]研究四硼酸锂水溶液表明硼的物种形态有 5 种: $\text{B}(\text{OH})_3$ 、 $\text{B}(\text{OH})_4^-$ 、 $\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_4^-$ 、 $\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_5^{2-}$ 和 $\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4^{2-}$ 。房春晖^[14]研究 $\text{LiBO}_2\text{-H}_2\text{O}$ 体系表明硼的物种形态主要为 $\text{B}(\text{OH})_4^-$,并含有少量的 $\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_4^-$ 、 $\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4^{2-}$ 、 $\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4^-$ 等。Ingri^[15-17]的研究结果表明当总硼浓度较高时,主要形态为 $\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_4^-$ 、 $\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4^{2-}$ 、 $\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4^-$;当总硼浓度低时,主要形态为 $\text{B}(\text{OH})_3$ 、 $\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_5^{2-}$ 、 $\text{B}_2\text{O}(\text{OH})_6^-$ 。Liu^[9-10]对硼酸铯饱和水溶液和硼镁石的 MgCl_2 水溶液进行 Raman 和 FT-IR 分析,提出了多硼氧配阴离子的物种形态及其在硼酸盐水溶液中的相互作用。由此可见,硼以多种形态的硼氧配阴离子存在于水溶液中,其相平衡和化学平衡受温度、pH、硼的总浓度、共存的电解质种类等因素的影响^[4]。

偏硼酸盐在水溶液中容易水解,硼氧配阴离子各物种之间的化学平衡与阳离子水合倾向有关。阳离子水合倾向顺序为 $\text{Mg} > \text{Li} > \text{Na} > \text{K} > \text{Rb} > \text{Cs}$ ^[18],对于不容易水解的偏硼酸盐,如 NaBO_2 、 KBO_2 ,在溶液中解离的物种形态主要为 $\text{B}(\text{OH})_4^-$ ^[13,19];但对于水合倾向较大的 Mg^{2+} 和 Li^+ ,其偏硼酸盐在水溶液中则表现出复杂的存在形态^[14]。

偏硼酸镁($\text{Mg}(\text{BO}_2)_2$)极易水解,硼化合物在 MgCl_2 溶液可以达到较高浓度,而恰恰盐湖老卤的主要化学组成是 MgCl_2 ,因此研究 $\text{Mg}(\text{BO}_2)_2$ 在 MgCl_2 水溶液中的水解及物种转化规律,可以反映硼在卤水中的存在形态。为此,我们借助 Raman 和 XRD 检测分析,对 $\text{Mg}(\text{BO}_2)_2$ 在纯水及 MgCl_2 水溶液中的水解特性、固液相平衡、物种化学平衡进行研究,获得了 $\text{Mg}(\text{BO}_2)_2$ 在纯水和 MgCl_2 溶液中硼的物种分布、各物种的化学平衡、表观固液相平衡和实际的固液相平衡规律。

1 实验部分

1.1 药品及装置

$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (>99.0%) 购自上海迈瑞尔, $\text{Mg}(\text{BO}_2)_2$ (>99.0%) 购自上海源叶生物。

多温固液相平衡装置:采用 2 L 双夹套(外层真空夹套、内层导热油夹套)玻璃反应釜,由 Huber(德国 Huber,型号 petite)控制恒温。装置可进行持续加料或连续变温。

等温溶解相平衡实验装置:采用恒温振动摇床,控制温度为 25 ℃,振荡速度为 1 档(上海森信,型号 OKZ-450B)。

1.2 实验方法

持续加料的相平衡实验:在多温固液相平衡装置中,按预定组成配制 $\text{Mg}(\text{BO}_2)_2\text{-H}_2\text{O}$ 固液混合物,恒温后,按时间间隔取固液相样品,分析组成并监测平衡状态。稳定后,每 48 h 加入适量 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$,取样检测固液组成,直至 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 饱和。

等温溶解平衡实验:配制不同浓度的 MgCl_2 水溶液,加入过量 $\text{Mg}(\text{BO}_2)_2$ 固体,在振荡恒温槽中,恒温搅拌 240 h,期间分别取上层清液和湿固相,检测固液组成。

1.3 分析检测

固、液相的化学分析:Mg、Cl 和 B 的浓度测定均采用电位滴定法(梅特勒-托利多 T70 电位滴定仪),其中 Mg^{2+} 为 EDTA 配位滴定法,Cl⁻ 为 AgCl 沉淀法。总硼浓度采用转化硼酸的方法用甘露醇配位后进行滴定。 Mg^{2+} 和 Cl⁻ 测定的相对误差小于 $\pm 0.305\%$,总硼浓度测定的相对误差小于 $\pm 0.234\%$ 。湿固相的化学分析则是将湿固相用稀硫酸溶解后,进行上述电位滴定。

液相物性:溶液密度采用梅特勒-托利多 DE-51 密度计测定,溶液 pH 采用梅特勒-托利多 Inpro 4800i 作在线 pH 检测。

溶液结构:采用法国 HORIBA 的拉曼光谱检测仪(HR-800)测定溶液结构。拉曼光谱测定条件:200 mW 的 He-Ne 激光器,激光波长 532 nm,采用拉曼陷波滤波器去除强烈的瑞利散射,通过 $1\,800\text{ cm}^{-1}$ 的光栅,由电荷耦合装置(CCD)检测器检测反向散射信号。测定前采用硅片于 520.7 cm^{-1} 处进行校正。

采用 Labspec5 软件中的高斯-洛伦兹去卷积分峰拟合程序对复杂谱峰进行分峰处理,在拟合过程中,保持特征峰位置和半峰宽不变(各物种的半峰宽经多次拟合渐进确定),并使拟合峰和实测峰的残差最小。

固相物种鉴定:采用化学分析结合 XRD 分析,岛津 6100,电压为 40 kV,电流为 30 mA,辐射源为

Cu 靶 $K\alpha$ 辐射, 波长为 0.154 06 nm, 扫描范围为 $10^\circ \sim 70^\circ$, 扫速为 $4 (^\circ) \cdot \text{min}^{-1}$ 。

2 结果与讨论

2.1 $\text{Mg}(\text{BO}_2)_2$ 在水中的固液相平衡

向 200.49 g 水中加入 7.43 g $\text{Mg}(\text{BO}_2)_2$ 固体, 恒温搅拌 240 h, 期间取样进行化学分析、XRD 检测和 Raman 光谱分析。固、液样品的总硼含量、 Mg^{2+} 含量如表 1 所示。由表可知, 固液混合物中液相总硼含量、镁离子浓度、溶液密度和 pH 值等在 24~240 h 中无明显变化。固液相 B 与 Mg 物质的量之比均为 2, 说明 $\text{Mg}(\text{BO}_2)_2$ 中的硼、镁等比例分散在溶液中。根

据液相总硼浓度, 确定 $\text{Mg}(\text{BO}_2)_2$ 的表观浓度为 0.79%。另外, 溶液的 pH 值为 9.96, 呈碱性, 说明溶液中镁离子和偏硼酸根与水之间存在化学作用。

通过固相物种判定水解程度, $\text{Mg}(\text{BO}_2)_2$ 及平衡 96 和 240 h 的固相样品的 XRD 图如图 1 所示。水解 96 h 后固相的 XRD 图表明固相中含有 $\text{Mg}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Mg}(\text{OH})_2$, 且不排除 $\text{Mg}(\text{BO}_2)_2$ 和其它形态硼酸盐的存在, 至 240 h 时几乎无 $\text{Mg}(\text{BO}_2)_2$ 的特征峰, 说明 $\text{Mg}(\text{BO}_2)_2$ 的水解基本完成。由此可得 $\text{Mg}(\text{BO}_2)_2$ 的总水解方程:

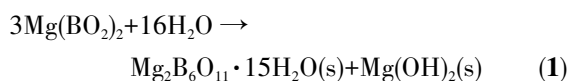
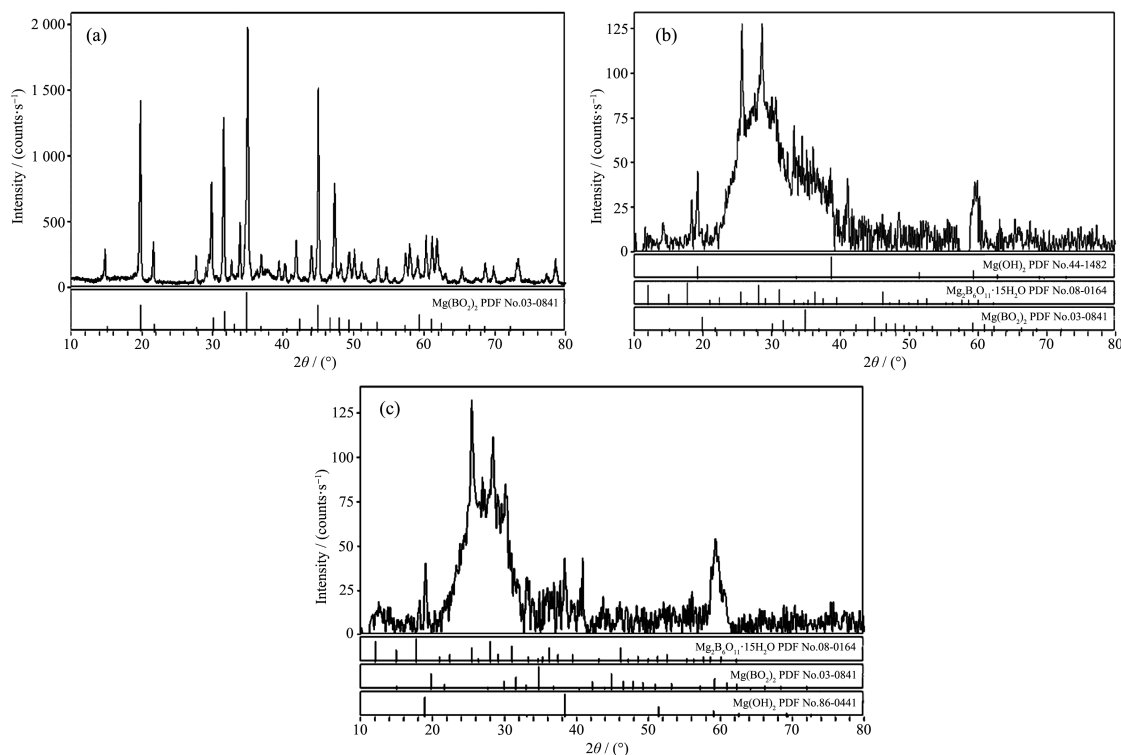


表 1 $\text{Mg}(\text{BO}_2)_2$ 水解过程中固液相的变化 (298.15 K, 101.3 kPa)

Table 1 Changes of solid and liquid phase during $\text{Mg}(\text{BO}_2)_2$ dissolved in water (298.15 K, 101.3 kPa)

Time / h	Content of liquid phase / % (w/w)		Solution density / $(\text{kg} \cdot \text{L}^{-1})$	Content of wet solid / % (w/w)		pH value	Solid $n_{\text{B}}/n_{\text{Mg}}$
	Mg^{2+}	B (total)		Mg^{2+}	B (total)		
24	0.181	0.150	1.006 98	4.130	3.600	9.96	2.00
96	0.180	0.150	1.006 71	5.747	5.021	9.96	2.00
240	0.178	0.153	1.006 95	7.036	6.119	9.94	1.99



(a) $\text{Mg}(\text{BO}_2)_2$ solid, (b) dissolved for 96 h and (c) dissolved for 240 h

图 1 $\text{Mg}(\text{BO}_2)_2$ 固相及水解后残余固相 XRD 图

Fig.1 XRD patterns of $\text{Mg}(\text{BO}_2)_2$ solid and residual solid of $\text{Mg}(\text{BO}_2)_2$ dissolved in water

2.2 $\text{Mg}(\text{BO}_2)_2$ 在 MgCl_2 水溶液中的固液相平衡

在 298.15 K 对 $\text{Mg}(\text{BO}_2)_2$ 在 MgCl_2 水溶液中的表

观固液相平衡进行了 3 组研究: (1) 向 $\text{Mg}(\text{BO}_2)_2$ - H_2O 的平衡体系中加入 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; (2) 向 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

饱和溶液中加入不同量的 $\text{Mg}(\text{BO}_2)_2$; (3) 向 MgCl_2 不饱和溶液中加入过量 $\text{Mg}(\text{BO}_2)_2$ 。固液相平衡体系的组成、液相密度和 pH 值数据如表 2 所示, 平衡体系中的液相表观浓度、液相 pH 和密度的分布规律如图 2 和图 3 所示。

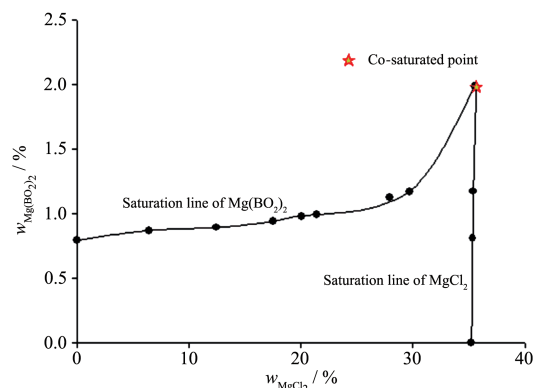


图2 在 298.15 K 和 101.3 kPa 下 $\text{Mg}(\text{BO}_2)_2$ - MgCl_2 - H_2O 体系中 $\text{Mg}(\text{BO}_2)_2$ 的表观溶解度

Fig.2 Apparent solubility of $\text{Mg}(\text{BO}_2)_2$ in MgCl_2 - $\text{Mg}(\text{BO}_2)_2$ - H_2O system at 298.15 K and 101.3 kPa

图 2 表明, $\text{Mg}(\text{BO}_2)_2$ 在 MgCl_2 水溶液中的溶解度随着 MgCl_2 浓度的增大而增大, 当 MgCl_2 达到饱和时, $\text{Mg}(\text{BO}_2)_2$ 的表观浓度也达到最大(1.96%)。 $\text{Mg}(\text{BO}_2)_2$ 与 MgCl_2 的表观共饱点为: $w_{\text{MgCl}_2}=35.66\%$, $w_{\text{Mg}(\text{BO}_2)_2}=1.96\%$, $w_{\text{H}_2\text{O}}=62.36\%$ 。

图 3 表明, 随 MgCl_2 浓度的增高, $\text{Mg}(\text{BO}_2)_2$ 饱和溶液的 pH 值由未加 MgCl_2 时的 9.96 逐渐降低, 当 MgCl_2 与 $\text{Mg}(\text{BO}_2)_2$ 达到表观共饱时, pH 值为 6.28。溶液密度也随 MgCl_2 浓度增大而增加, 在 MgCl_2 与 $\text{Mg}(\text{BO}_2)_2$ 的表观共饱点, 液相密度最大。

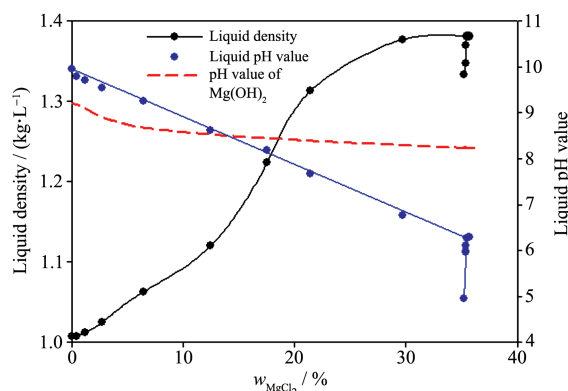


图3 在 298.15 K 和 101.3 kPa 下 $\text{Mg}(\text{BO}_2)_2$ - MgCl_2 - H_2O 体系中 $\text{Mg}(\text{BO}_2)_2$ 和 MgCl_2 饱和液相的密度和 pH 值

Fig.3 Liquid density and pH value of $\text{Mg}(\text{BO}_2)_2$ or MgCl_2 saturated solution in MgCl_2 - $\text{Mg}(\text{BO}_2)_2$ - H_2O system at 298.15 K and 101.3 kPa

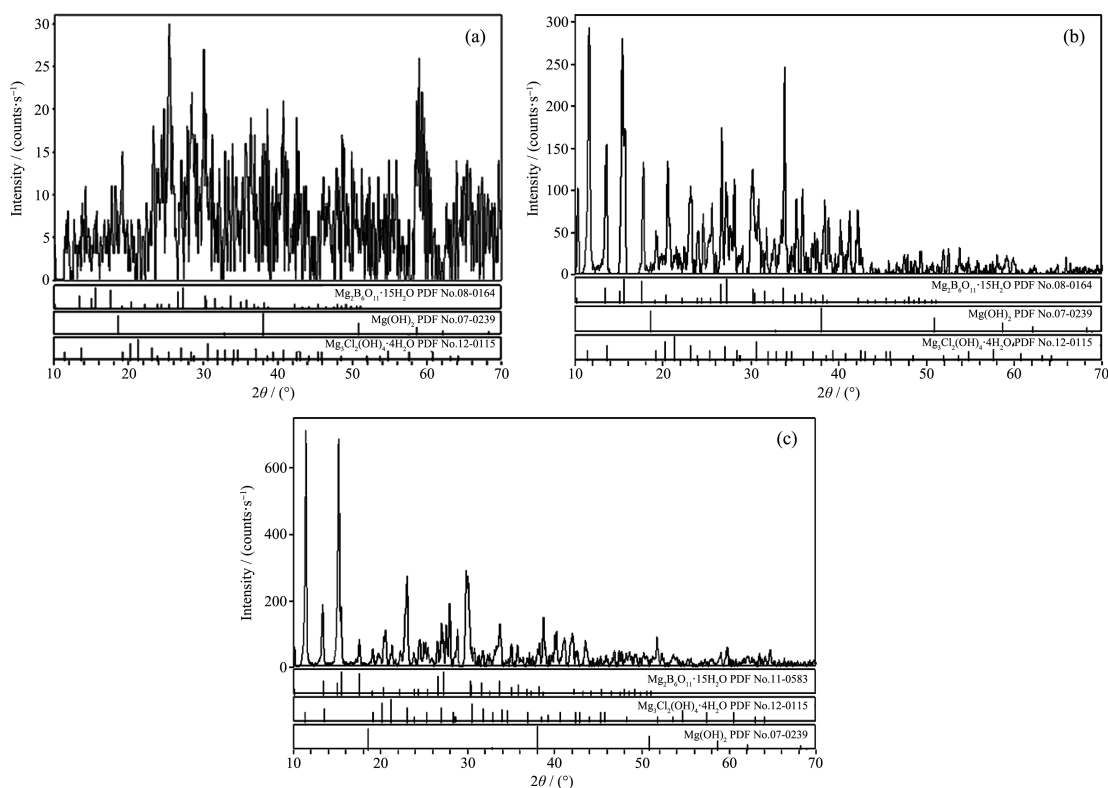
在 MgCl_2 浓度为 0 时, 固相为多水硼镁石和 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的混合物(图 1), 加入 MgCl_2 后, pH 值降低, 这使 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 逐渐失去生成的条件。图 3 的虚线是生成的 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 所对应的 pH。该曲线与实验中 pH 曲线

表 2 在 298.15 K 和 101.3 kPa 下 MgCl_2 - $\text{Mg}(\text{BO}_2)_2$ - H_2O 体系表观固液相平衡数据

Table 2 Apparent solid-liquid equilibria data for MgCl_2 - $\text{Mg}(\text{BO}_2)_2$ - H_2O system at 298.15 K and 101.3 kPa

No.	Content of liquid phase / % (w/w)			Solution density / ($\text{kg} \cdot \text{L}^{-1}$)	pH value	Content of wet solid / % (w/w)			Solid phase
	MgCl_2	$\text{Mg}(\text{BO}_2)_2$	H_2O			Mg^{2+}	Cl^-	B(total)	
A1	0.00	0.79	99.21	1.006 98	9.96	4.13	0.00	3.60	S1+S2
A2	6.38	0.87	92.75	1.062 56	9.26	3.59	3.93	1.96	S1+S2+S3
A3	12.41	0.85	86.74	1.119 96	8.62	4.71	7.96	1.73	S1+S2+S3
A4	17.52	0.94	81.54	1.224 22	8.19	6.29	10.63	2.42	S1+S3
A5	21.42	1.01	77.57	1.313 07	7.66	7.06	13.29	2.18	S1+S3
A6	29.70	1.17	69.13	1.377 10	6.77	8.53	19.00	1.88	S1+S3
A7	35.50	1.99	62.52	1.380 70	6.27	12.00	29.91	1.53	S1+S3+S4
B1	35.66	1.98	62.36	1.380 71	6.29	10.07	29.46	0.65	S1+S3+S4
B2	35.40	1.17	63.43	1.369 82	6.10	9.62	26.81	0.37	S4
B3	35.34	0.81	63.85	1.347 59	5.97	11.11	31.92	0.14	S4
B4	35.23	0.00	64.77	1.332 90	4.95	11.27	32.87	0.00	S4
C1	0.00	0.79	99.21	1.006 95	9.94	7.04	0.00	6.12	S1+S2
C2	6.21	0.86	92.93	1.059 32	9.35	6.81	12.45	4.65	S1+S2+S3
C3	20.06	0.99	78.95	1.312 99	7.75	11.71	12.45	10.00	S1+S3
C4	27.94	1.11	70.95	1.375 94	6.93	12.34	17.44	8.50	S1+S3

S₁: $\text{Mg}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 15\text{H}_2\text{O}$; S₂: $\text{Mg}(\text{OH})_2$; S₃: $\text{Mg}_3\text{Cl}_2(\text{OH})_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; S₄: $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$



(a~c) corresponding to the solid samples of A2, A4, A7

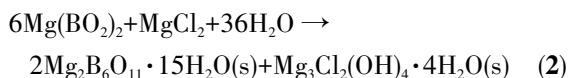
图4 $\text{Mg}(\text{BO}_2)_2$ 在 MgCl_2 溶液中水解固相的XRD图

Fig.4 XRD patterns of the residual solid of $\text{Mg}(\text{BO}_2)_2$ dissolved in MgCl_2 aqueous solution

的交点($w_{\text{MgCl}_2}=13.37\%$, $\text{pH}=8.51$)就是 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 析出的临界点, 即当 MgCl_2 浓度大于 13.37% 时, 体系不会有 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 沉淀。

A组实验的A2、A3及C组实验的C2均具备 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 生成的条件, 其固相XRD图显示固相中有多水硼镁石生成, 不排除共存固相含有 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 和其他盐(图4(a)); 在pH值较低的A4和A7组实验中, 固相XRD中未观察到 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 特征峰(图4b和c)。

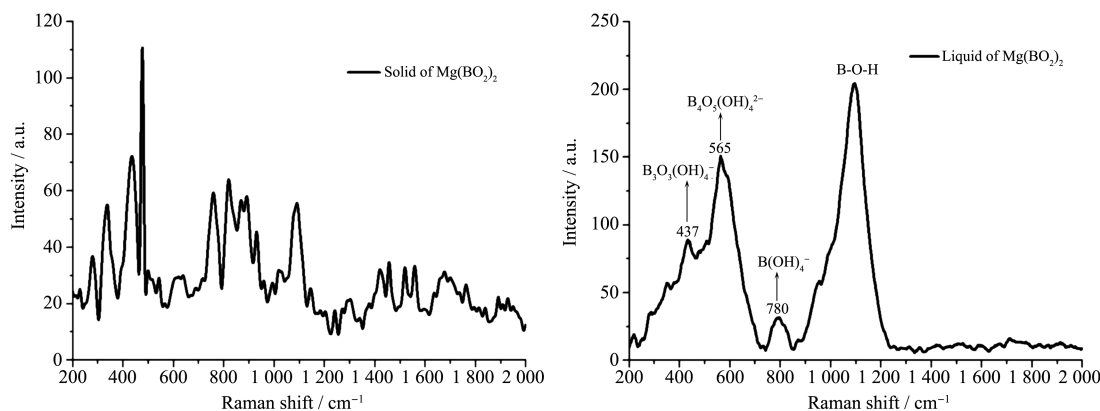
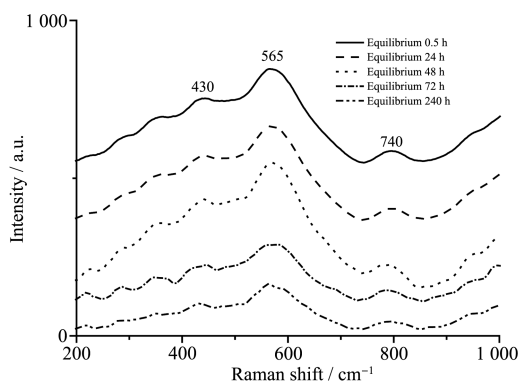
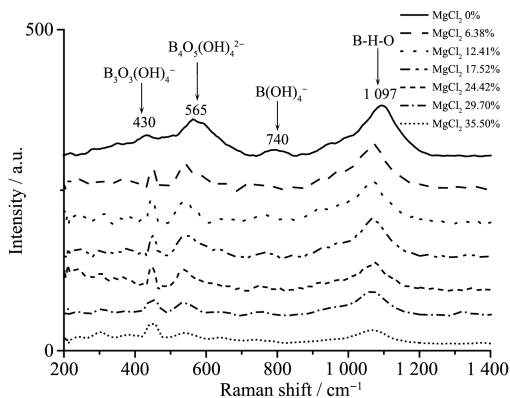
$\text{Mg}(\text{BO}_2)_2$ 在高浓度 MgCl_2 溶液中水解, 但不生成 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 。固相中除了多水硼镁石 $\text{Mg}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 15\text{H}_2\text{O}$, 应该含有与之形成化学平衡的镁的其它固相。由表2的固相组成可知, 氯含量远超出母液中夹带的量, 且随着液相氯的增加而增大。因此, 平衡固相中应该有含氯和镁的固相, 可能的固相包括: 碱式 $\text{MgCl}_2(\text{Mg}(\text{OH})\text{Cl})$ 、氯柱硼镁石 ($2\text{MgO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$)、 $\text{Mg}_3\text{Cl}_2(\text{OH})_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 等。经过XRD的反复对比, 确定该固相为 $\text{Mg}_3\text{Cl}_2(\text{OH})_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 。综上可知, $\text{Mg}(\text{BO}_2)_2$ 在 MgCl_2 溶液中水解总方程:



2.3 液相中硼的物种分布

$\text{Mg}(\text{BO}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的水解实验中, 采用拉曼光谱检测 $\text{Mg}(\text{BO}_2)_2$ 固体和不同平衡时间的液相。结果表明: (1) $\text{Mg}(\text{BO}_2)_2$ 水解的液相特征峰(图5b)与初始 $\text{Mg}(\text{BO}_2)_2$ 固体的特征峰(图5a)完全不同; (2) $\text{Mg}(\text{BO}_2)_2$ 水解平衡过程中, 0.5~240 h内液相拉曼光谱(图6)形态变化不大。在 437 、 565 、 780 cm^{-1} 处有明显特征峰, 对应的硼氧配阴离子形态分别为 $\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_4^-$ 、 $\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4^{2-}$ 、 $\text{B}(\text{OH})_4^-$; 同时发现 1097 cm^{-1} 处有显著强峰, 据高世扬教授^[16]研究表明该峰为 B-O-H 的振动峰, 并不对应某一特定物种。从峰强来看, $\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4^{2-}$ 是液相中最主要的存在形态, 其次分别为 $\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_4^-$ 、 $\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_5^{2-}$ 和 $\text{B}(\text{OH})_4^-$, 其他多硼氧配阴离子(如 $\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4^-$ 和 H_3BO_3)的特征峰不明显。

$\text{Mg}(\text{BO}_2)_2$ 在 MgCl_2 水溶液中的水解实验过程中平衡液相的7组 MgCl_2 浓度的拉曼光谱如图7所示。由图可见, 在 430 cm^{-1} ($\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_4^-$) 处的特征峰^[11]凸出, 而其他物种特征峰如 565 ($\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4^{2-}$)^[4]、 740 ($\text{B}(\text{OH})_4^-$)^[11]、 1097 cm^{-1} (B-H-O)^[11], 随着 MgCl_2 浓度的增加, 其特征峰强度均逐渐减弱。说明 MgCl_2 的存

图5 (a) $\text{Mg}(\text{BO}_2)_2$ 固体与(b) $\text{Mg}(\text{BO}_2)_2$ 水解固相的 Raman 谱图Fig.5 (a) Raman spectra of $\text{Mg}(\text{BO}_2)_2$ solid and (b) residual solid of $\text{Mg}(\text{BO}_2)_2$ dissolved in water图6 $\text{Mg}(\text{BO}_2)_2$ 水解液相的 Raman 谱图随时间的变化Fig.6 Raman spectra of liquid phase during the dissolution of $\text{Mg}(\text{BO}_2)_2$ 图7 $\text{Mg}(\text{BO}_2)_2$ 在 MgCl_2 水溶液中水解的液相 Raman 谱图Fig.7 Raman spectra of liquid phase when $\text{Mg}(\text{BO}_2)_2$ dissolved in MgCl_2 aqueous solution

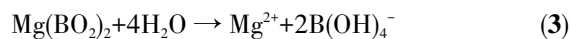
在对硼的物种化学平衡产生了很大影响。

2.4 MgCl_2 水溶液中含硼物种的化学平衡

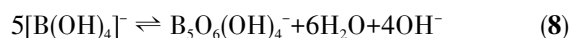
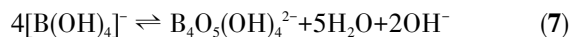
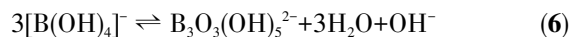
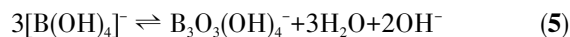
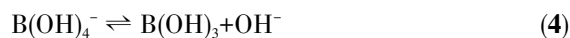
根据 Ingri^[15-17] 结果及我们用拉曼光谱观测结果可知, 在 $\text{Mg}(\text{BO}_2)_2$ - MgCl_2 - H_2O 体系液相中, 硼有多种物种形态(表3), 且文中出峰位置与文献基本一致。

根据上述存在物种, 我们推断 $\text{Mg}(\text{BO}_2)_2$ 水解过程包括: $\text{Mg}(\text{BO}_2)_2$ 首先水解形成 $\text{B}(\text{OH})_4^-$, 进而转化为硼氧配阴离子其他物种形态, 并最终达到稳态平衡。 $\text{Mg}(\text{BO}_2)_2$ 的解离、转化和固液相平衡如反应式(3~8)所示:

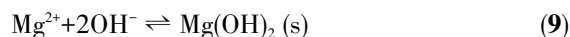
解离方程:



硼的转化:



上述转化中均产生 OH^- , 使溶液 pH 值升高。当达到 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 沉淀条件时, 将发生反应(9)的沉淀反应。



若在体系中加入 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (MgCl_2 溶解度很大, 能全部电离), 直至所加入的氯化镁达到饱和(式(10))。方程(10)的存在将促进反应(3~8)的进行。

表3 液相硼物种的拉曼光谱特征峰

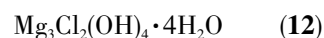
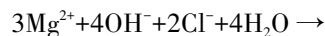
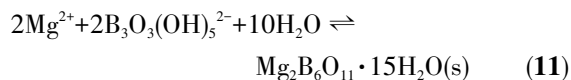
Table 3 Raman spectra peaks of the main species of boron in liquid phase

Species	Raman spectra peak / cm^{-1}	
	This work	Reference
$\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_4^-$	437, 440	442 ^[11]
$\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4^{2-}$	565, 575	564~570 ^[4]
$\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_4^-$	620	610~627 ^[11]
$\text{B}(\text{OH})_4^-$	745, 750, 780	740~750 ^[11]
$\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4^{2-}$	520	525~526 ^[11]
$\text{B}(\text{OH})_3$	870	871~873 ^[11]



实验结果表明镁离子与上述硼氧配阴离子共存时,将形成固相产物 $\text{Mg}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 15\text{H}_2\text{O}$,而高氯高碱性环境中镁也将形成碱式氯化镁水合物 $\text{Mg}_3\text{Cl}_2(\text{OH})_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$,如式(11~12)所示。

固液相平衡:



由于 $\text{Mg}(\text{BO}_2)_2$ 在 240 h 中拉曼光谱的变化不大,可判断反应式(2~6)处于反应过程的定态,当 $\text{Mg}(\text{BO}_2)_2$ 完全解离后,系统才达到稳态的化学平衡和固液相平衡。对 $\text{Mg}(\text{BO}_2)_2$ 在 MgCl_2 水溶液中水解平衡的液相拉曼进行分峰处理,表 2 中 A 组 1~7 号实验的液相拉曼分峰结果如表 4 所示;图 8 为 A 组第 1、6

表 4 $\text{Mg}(\text{BO}_2)_2$ 在 MgCl_2 水溶液中水解液相物种的拉曼峰强

Table 4 Raman spectra peak intensity of liquid species of $\text{Mg}(\text{BO}_2)_2$ dissolved in MgCl_2 solution

No.	Concentration of $\text{Cl}^- /$ ($\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$)	Intensity / a.u.					
		$[\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_4]^-$	$[\text{B}_3\text{O}_6(\text{OH})_4]^-$	$[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4]^{2-}$	$[\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_5]^{2-}$	$\text{B}(\text{OH})_4^-$	$\text{B}(\text{OH})_3$
1	0	68	25	130	40	22	3
2	1.45	32	31	21	15	8.5	3.2
3	3	34.1	38	12	12	7	3
4	4.51	35	37.5	8	9	6.5	4
5	5.8	36	34	6	7.5	6	3.6
6	9.02	24	18	3	4	3.4	2.46
7	11.93	26	14	2.7	3.6	3.2	2.2

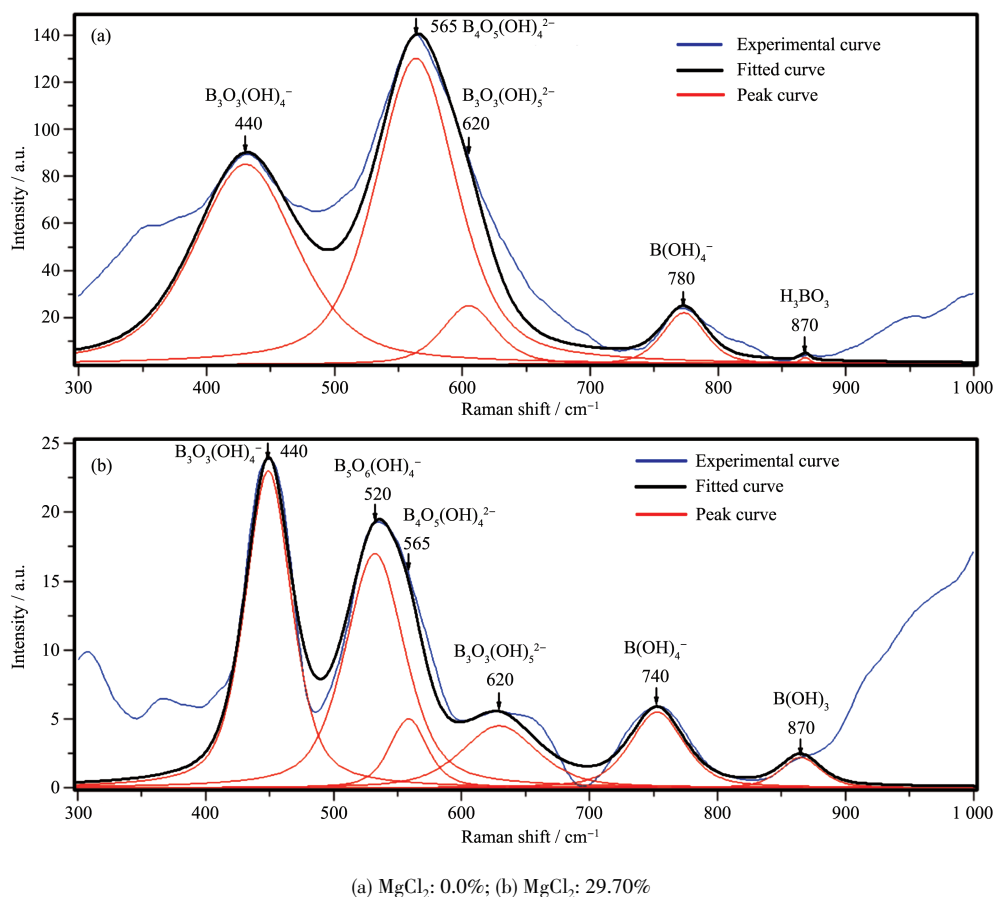


图 8 $\text{Mg}(\text{BO}_2)_2$ 在 MgCl_2 溶液中水解液相物种的 Raman 光谱

Fig.8 Raman spectra peak intensity of liquid species of $\text{Mg}(\text{BO}_2)_2$ dissolved in MgCl_2 solution

号液相拉曼分峰效果。

液相硼的物种分布和物种的物质的量浓度,按下式计算:

$$K_i = \frac{I_i}{\sum_{i=1}^6 I_i} \quad (i=1\sim6) \quad (13)$$

$$R_i = \frac{N_i K_i}{\sum_{i=1}^6 (N_i K_i)} \quad (i=1\sim6) \quad (14)$$

$$m_i = \frac{m_B R_i}{N_i} \quad (i=1\sim6) \quad (15)$$

其中, i 为6个硼氧配阴离子的物种序号; I_i 为物种 i 拉曼光谱特征峰的峰强; K_i 为物种 i 的分配系数(按峰强计算); N_i 为第 i 个物种的硼计量系数(如 $[\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4]^-$ 的 $N_i=5$); m_i 为含硼物种 i 的物质的量浓度($\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$), m_B 为实测硼的总物质的量浓度($\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$)。硼的物种分布系数 K_i 是硼以某个物种 i 存在的物质的量 n_i 占硼的总物质的量 n 的分数(n_i/n)。

利用方程(11~13)和表4的峰强数据,计算得到的 R_i 和 m_i 列入表5中。图9和图10分别为 R 和 m 随 MgCl_2 浓度的变化。 MgCl_2 的存在使液相中B在各物种的分布产生显著变化:

(1) 硼的存在形态:在没有 MgCl_2 时,49.81%的B以 $\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4^{2-}$ 物种存在,其次是 $\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_4^-$ 、 $\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4^-$ 、 $\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_5^{2-}$,分别占总硼含量的19.54%、16.76%和11.49%。

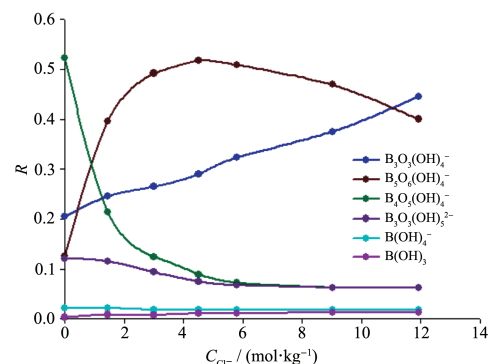


图9 含硼物种分布(R)随 Cl^- 浓度的变化

Fig.9 Species distribution of boron contained (R) varies with the concentration of Cl^-

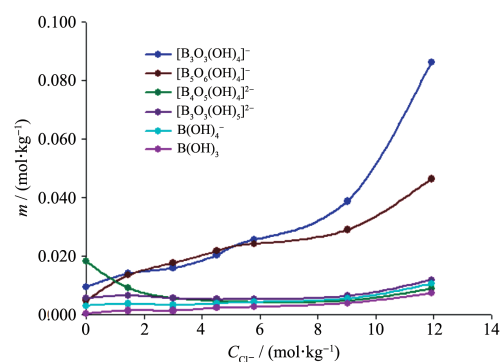


图10 含硼物种物质的量浓度(m)随 Cl^- 浓度的变化

Fig.10 Species molarity of boron contained (m) varies with the concentration of Cl^-

表5 $\text{Mg}(\text{BO}_2)_2$ 在 MgCl_2 水溶液中水解的 R 与 m 值

Table 5 Distribution and molarity of boron contained species in liquid phase of $\text{Mg}(\text{BO}_2)_2$ dissolved in MgCl_2 solution

No.	Concentration of $\text{Cl}^- / (\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1})$	$[\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_4]^-$		$[\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4]^-$		$[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4]^{2-}$	
		R	$m / (\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1})$	R	$m / (\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1})$	R	$m / (\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1})$
1	0	0.205 2	0.009 5	0.125 8	0.004 9	0.523 1	0.018 2
2	1.45	0.245 1	0.014 0	0.395 7	0.013 5	0.214 4	0.009 2
3	3	0.264 8	0.015 9	0.491 8	0.017 7	0.124 3	0.005 6
4	4.51	0.290 1	0.020 3	0.518 0	0.021 8	0.088 4	0.004 6
5	5.8	0.323 3	0.025 6	0.508 8	0.024 2	0.071 8	0.004 3
6	9.02	0.375 3	0.038 7	0.469 1	0.029 0	0.062 5	0.004 8
7	11.93	0.445 7	0.086 2	0.400 0	0.046 4	0.061 7	0.008 9
No.	Concentration of $\text{Cl}^- / (\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1})$	$[\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_5]^{2-}$		$\text{B}(\text{OH})_4^-$		$\text{B}(\text{OH})_3$	
		R	$m / (\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1})$	R	$m / (\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1})$	R	$m / (\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1})$
1	0	0.120 7	0.005 6	0.022 1	0.003 1	0.002 9	0.000 4
2	1.45	0.114 9	0.006 5	0.021 7	0.003 7	0.008 2	0.001 4
3	3	0.093 2	0.005 6	0.018 1	0.003 3	0.007 8	0.001 4
4	4.51	0.074 6	0.005 2	0.018 0	0.003 8	0.011 1	0.002 3
5	5.8	0.067 3	0.005 3	0.018 0	0.004 3	0.010 8	0.002 6
6	9.02	0.062 5	0.006 4	0.017 7	0.005 5	0.012 8	0.004 0
7	11.93	0.061 7	0.011 9	0.018 3	0.010 6	0.012 6	0.007 3

(2) 低波段 $\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_4^-$ 物种的特征峰随着 MgCl_2 浓度的增加明显增强, 当达到 MgCl_2 饱和时, 其浓度也达到最大, 占总硼浓度的 44.57%。

(3) $\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4^-$ 在 $\text{Mg}(\text{BO}_2)_2$ - H_2O 体系的液相并不显著, 但随着 MgCl_2 浓度的提高, $\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4^-$ 成为硼的主要存在形态, 当 MgCl_2 为 $2.26 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 时, $\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4^-$ 占总硼含量的 51.80%(表 5)。而后随着 MgCl_2 浓度增加有所减少, 当 MgCl_2 饱和时, 依然占 40.00%。

(4) $\text{B}(\text{OH})_4^-$ 作为 $\text{Mg}(\text{BO}_2)_2$ 水解首先形成的物种, 其浓度随 MgCl_2 浓度的增加并无明显变化。当 MgCl_2 浓度为 0 时, 其占总硼含量的 2.11%; 当 MgCl_2 饱和时, 其占总硼含量的 1.83%。

(5) 水解后形成硼酸的含量很少, MgCl_2 浓度为 0 时仅占总硼浓度的 0.29%, MgCl_2 饱和时占总硼浓度的 1.26%。

(6) 在 MgCl_2 浓度为 0 时, 形成多水硼镁石的液相物种 $\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_5^{2-}$ 仅占液相总硼浓度的 2.11%; MgCl_2 饱和时降为 1.83%。

(7) B-O-H 的特征峰强度, 随 MgCl_2 浓度增加逐渐减小, 这可能与 pH 值减小导致的 OH^- 含量减少有关。

3 结 论

我们对 $\text{Mg}(\text{BO}_2)_2$ 在纯水和 MgCl_2 水溶液中的固液相平衡、硼在液相的物种形态及化学平衡关系进行了研究。结果表明:

(1) $\text{Mg}(\text{BO}_2)_2$ 在纯水和 MgCl_2 水溶液中都发生水解。在纯水中的平衡固相为 $\text{Mg}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Mg}(\text{OH})_2$; 在 MgCl_2 水溶液中的平衡固相为 $\text{Mg}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Mg}_3\text{Cl}_2(\text{OH})_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 。

(2) $\text{Mg}(\text{BO}_2)_2$ 在 MgCl_2 溶液中表观浓度从纯水中的 0.79% 增加到 MgCl_2 饱和时的 1.96%。液相 pH 值从 9.96 降到 6.28。

(3) MgCl_2 对 $\text{Mg}(\text{BO}_2)_2$ 水解平衡产生很大影响。在 $\text{Mg}(\text{BO}_2)_2$ - H_2O 体系, $\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4^{2-}$ 和 $\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_4^-$ 为主要存在形态, 分别占液相总硼浓度的 49.81% 和 19.54%。在 MgCl_2 饱和时, $\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_4^-$ 和 $\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4^-$ 为主要存在形态, 分别占液相总硼含量的 44.57% 和 40.00%。

参考文献:

- [1] GAO Shi - Yang(高世扬), SONG Peng - Sheng(宋彭生), ZHENG Mian-Ping(郑绵平), et al. *Chemistry of Salt Lake*(盐湖化学). Beijing: Science Press, 2007.
- [2] WU Zhi-Ming(乌志明), CUI Xiang-Mei(崔香梅), ZHENG Mian-Ping(郑绵平). *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), 2012,28(1):30-34
- [3] PENG Jiao-Yu(彭姣玉), DONG Ya-Ping(董亚萍), LI Wu(李武), et al. *Thesis for the Doctorate of University of Chinese Academy of Sciences*(中国科学院大学博士论文). 2016.
- [4] Maeda M. *Inorg. Nucl. Chem.*, 1978,41:1217-1220
- [5] LI Jun(李军), LI Bing(李冰). *Journal of Salt Lake Research*(盐湖研究), 2004,12(3):26-30
- [6] Maya L. *Inorg. Chem.*, 1976,15(9):2179-2184
- [7] LIU Zhi-Hong(刘志宏), HU Man-Cheng(胡满成), GAO Shi-Yang(高世扬), et al. *Chem. Res. Appl.*(化学研究与应用), 2001,13(5):540-541
- [8] YANG Rong-Zhen(杨荣臻), LI Li(李莉), LIU Zhi-Hong(刘志宏), et al. *Journal of Shaanxi Normal University: Natural Science Edition*(陕西师范大学学报:自然科学版), 2005,33(4):72-74
- [9] Liu Z H, GAO Bo, Hu M C, et al. *Spectrochim. Acta Part A*, 2003,59(12):2341-2345
- [10] Liu Z H, Gao B, Li S N, et al. *Spectrochim. Acta Part A*, 2004,60:3125-3128
- [11] JIA Yong-Zhong(贾永忠), GAO Shi-Yang(高世扬), XIA Shu-Ping(夏树屏), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), 2001,17(3):383-387
- [12] SUN Bai(孙柏), SONG Peng-Sheng(宋彭生). *Journal of Salt Lake Research*(盐湖研究), 1999,7(2):16-22
- [13] GE Hai-Wen(戈海文), FANG Chun-Hui(房春晖), ZHOU Yong-Quan(周永全), et al. *Inorg. Ind.*(无机盐工业), 2015, 47(11):29-33
- [14] XU Sha(许沙), FANG Yan(房艳), FANG Chun-Hui(房春晖), et al. *Journal of Salt Lake Research*(盐湖研究), 2012, 20(3):37-42
- [15] Ingri N, Lagerström G, Frydman M, et al. *Acta Chem. Scand.*, 1957,11(6):1034-1058
- [16] Ingri N. *Acta Chem. Scand.*, 1963,17(3):573-580
- [17] Ingri N. *Acta Chem. Scand.*, 1962,16(2):439-448
- [18] FANG Chun-Hui, FANG Yan, et al. *Journal of Salt Lake Research*(盐湖研究), 2019,27(2):11-39
- [19] ZHOU Yong-Quan(周永全). *Qinghai Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Sciences*(中国科学院青海盐湖研究所), 2014.