



DOI:10.13364/j.issn.1672-6510.20150098

量热技术在硼酸盐体系热力学性质研究中的应用

邓天龙, 李晶, 李珑, 张思思, 郭亚飞

(天津市海洋资源与化学重点实验室, 天津科技大学化工与材料学院, 天津 300457)

摘要: 硼酸盐晶体因其优越性能在移动通信等高新技术领域有着广泛应用, 开展硼酸盐及其水溶液体系热力学性质的研究对于硼酸盐合成和含硼卤水资源综合利用有着重要的意义. 量热技术是高精度测定硼酸盐固体及其水溶液热力学性质的有效方法和手段, 本文从量热技术特点、碱金属硼酸盐和碱土金属硼酸盐标准摩尔生成焓、硼酸盐水溶液体系热力学性质等方面进行了归纳总结, 提出了硼酸盐热力学性质研究存在的问题和未来的发展趋势.

关键词: 硼酸盐; 量热法; 热力学性质

中图分类号: O645.16

文献标志码: A

文章编号: 1672-6510(2016)02-0006-07

Application of Calorimetry to the Study of Thermodynamic Properties of Borate Systems

DENG Tianlong, LI Jing, LI Long, ZHANG Sisi, GUO Yafei

(Tianjin Key Laboratory of Marine Resources and Chemistry, College of Chemical Engineering and Material Sciences, Tianjin University of Science & Technology, Tianjin 300457, China)

Abstract: Owing to the high performance of borate crystals, they are widely used in the fields of mobile communications and other high technology. Researches on the thermodynamic properties of aqueous borate systems are essential for the synthesis of borates and the comprehensive utilization of boron-containing brine resources. The calorimeter technique is a new experimental precision method for thermodynamic property measurement. The characteristics of calorimetric technique, standard molar formation enthalpies of alkalis borates and alkalis earth borates, and the thermodynamic properties of aqueous borate systems were summarized in this paper. The key problems in the study of the thermodynamic properties of borates and the new trend in the future were also pointed out.

Key words: borate; calorimetry; thermodynamic property

近年来, 硼酸盐无机功能材料因其优良特性在通信和国防等高新技术领域具有广泛应用^[1]. 我国是世界上硼资源大国, 硼矿资源储量居世界第四位^[2], 硼资源主要集中分布于东北辽宁、吉林的固体硼矿和青海、西藏的盐湖中. 由于硼在自然界主要是以无机硼酸盐形式存在, 因此开展固体硼酸盐及其水溶液热力学性质研究对促进我国硼矿资源开发利用具有重要意义.

硼酸盐物化性质尤其是溶液化学与热力学性质, 如标准生成焓、活度系数、渗透系数、溶解度、溶解

热、稀释热、混合热、比热容、相变温度和晶型转化等对化工生产至关重要^[3]. 因此, 系统地开展硼酸盐及其水溶液体系的热力学性质研究, 对于构建具有硼酸盐电解质溶液体系化学模型, 推动硼酸盐晶体合成及其资源综合利用具有重要意义^[4]. 电解质溶液热力学性质测定方法主要有等压法、电势法和量热法等. 与等压法和电势法相比, 量热法能直接测定物质能量的变化, 具有直接、快速、精确等优势, 在硼酸盐化学, 特别是硼酸盐溶液化学与热化学性质研究方面已经具有广泛的应用^[5]. 本文主要对量热技术的特点、量

收稿日期: 2015-07-24; 修回日期: 2015-11-19

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(21276194, 41306136, U14076113); 天津市高等学校科研创新团队项目(TD12-5004)

作者简介: 邓天龙(1966—), 男, 四川仪陇人, 教授, tldeng@tust.edu.cn.

数字出版日期: 2016-03-02; 数字出版网址: <http://www.cnki.net/kcms/detail/12.1355.N.20160302.1743.004.html>.

热法测得的水合硼酸盐及其水溶液体系的热力学性质进行了较为系统的归纳总结。

1 量热技术特点

量热技术主要有差示扫描量热法(DSC)、绝热量热法、滴定量热法等。DSC是最常用的温度控制扫描量热方法,是在程序温控下测量试剂与参比之间单位时间能量差/功率差随温度变化情况,主要用于测定固体样品比热容和反应热^[6]。Calvar等^[7]用DSC系统地测定了吡啶和咪唑类离子液体在133.15~393.15 K下的比热容。近年,也有应用DSC进行微量液体样品比热容和溶解热的测定,如Archer等^[8]采用DSC测定了NaCl-H₂O体系在203.15~293.15 K和0.1 MPa下的比热容和溶解热,并解释了水在273.15 K时热力学性质特异的原因;Tamagawa等^[9]采用DSC快速测定了存在两种光学异构体的R(+)/S(-)氯胺酮二元及其乙醇三元体系溶解度,较好地解决了如何对溶解速度慢的溶液体系进行溶解度快速测定的问题。

DSC/DTA热分析法在实验测定过程中,由于样品坩埚容积小(通常取样约10 mg),易于造成实验误差,特别是针对液体样品的DSC测定结果准确性差(≤5%)。而绝热量热法采用的绝热量热仪,样品池容积一般较大(如本课题组配置的法国Setaram公司生产的BT 2.15型绝热微量热仪,标准池最大容积12.5 cm³),可以减小由于取样少而引起的误差,成为溶液化学、相化学和热化学研究领域的一种重要实验研究新技术。绝热量热仪通过智能控制系统确保量热计样品池与周围环境无热量传递,且样品被Calvet三维量热传感器环完全包围,已广泛地运用于物质变温热容的测量和相变研究^[10]。根据测量温度可将绝热量热仪分为高温和低温两类,而低温量热技术是微量量热分析技术的一个难点。

滴定量热法适用于高酸度或高碱度水溶液体系、非水体系和生物体系,能检测1 nmol生物样品所产生低于100 nJ的微小热量变化,通过微量滴定曲线可直接测定化学反应或生化反应焓(ΔH)、熵(ΔS)及吉布斯自由能(ΔG)等热力学性质^[11]。等温滴定量热法可通过单次浓度扫描准确得到体系的焓变并确定体系相变界限,作为单独或其他技术的补偿手段已被应用于纳米材料科学、药物传输、聚合物或表面活性剂相互作用等前沿研究领域^[12]。

值得注意的是,量热技术对所测物质和试剂纯度要求甚高,为了获得准确可靠的热力学数据,需要使用高纯试剂,或对试剂进行纯化和必要的鉴定及表征。

2 硼酸盐体系热力学性质

硼酸盐热力学性质研究主要集中在两个方面:(碱金属和碱土金属)硼酸盐固体样品标准摩尔生成焓的测定和硼酸盐水溶液体系热力学性质的测定。

2.1 碱金属硼酸盐的标准摩尔生成焓

近年来,不同形态碱金属硼酸盐固体微量法研究均有所报道。Zhu等^[13]采用我国西南电子工程研究所制造的RD496-III型热导式微量热量计测定了LiBO₂·2H₂O和LiBO₂·8H₂O的标准摩尔生成焓;Li等^[14-18]用RD496-III型热导式微量热量计系统地测定了Li₃B₅O₈(OH)₂(I, II)、Li₄[B₈O₁₃(OH)₂]·3H₂O、α-Na₂B₅O₈(OH)·2H₂O、β-Na₂B₅O₈(OH)·2H₂O、Na₆[B₄O₅(OH)₄]₃·8H₂O、K₄[B₁₀O₁₅(OH)₄]、Li₈[B₁₆O₂₆(OH)₄]·6H₂O以及Cs₂[B₇O₉(OH)₅]的标准摩尔生成焓;Li等^[19-20]用LK8700型精密微量量热仪和Calvet型低温微热量计测定了Li₂B₄O₇·3H₂O、LiB₅O₈·5H₂O、K₂B₄O₇·4H₂O、KB₅O₈·4H₂O、NaB₅O₈·5H₂O的标准摩尔生成焓;Liu等^[21-23]用RD496-III型热导式微量热量计测定了K₂B₅O₈(OH)·2H₂O、β-CsB₅O₈·4H₂O和Cs₂[B₄O₅(OH)₄]·3H₂O的标准摩尔生成焓;Zhu等^[24-25]用RD496-III型热导式微量热量计测定了RbB₅O₈·4H₂O和Rb₂B₄O₇·5.6H₂O的标准摩尔生成焓,并进一步根据“基团贡献法”计算获得了RbB₅O₈·4H₂O和Rb₂B₄O₇·5.6H₂O的标准摩尔生成吉布斯自由能。这些碱金属硼酸盐的标准摩尔生成焓都通过量热法研究测得。表1归纳总结了这些相关碱金属硼酸盐标准摩尔生成焓。

值得说明的是:①由于上述涉及的部分碱金属硼酸盐尚无商品化的化学试剂,加之量热法测试时对试剂纯度要求甚高,实验中多采用水热法人工合成碱金属硼酸盐,并经多次重结晶后备用;②由于硼氧配阴离子在溶液中易发生水解和聚合等反应,硼酸盐水溶液形态存在多种形式,结构较为复杂,因此采用量热法研究测定硼酸盐标准摩尔生成焓时,通常首先测定298.15 K时这些碱金属硼酸盐在1 mol/L HCl溶液中的溶解热,再依据盖斯定律设计相应的热化学循环方程式,结合已知物质的标准摩尔生成焓,间接计算求得相应该硼酸盐的标准摩尔生成焓。

表 1 碱金属硼酸盐标准摩尔生成焓热法测定结果

Tab. 1 Standard molar formation enthalpies of alkalis borates by calorimetry

碱金属硼酸盐	结构式	$\Delta_f H_m^\ominus / (\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	数据来源
$\text{LiBO}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{Li}[\text{B}(\text{OH})_4]$	-1 627.5	文献[13]
$\text{LiBO}_2\cdot 8\text{H}_2\text{O}$	$\text{Li}[\text{B}(\text{OH})_4]\cdot 6\text{H}_2\text{O}$	-3 397.0	文献[13]
$\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7\cdot 3\text{H}_2\text{O}$	$[\text{LiB}_2\text{O}_3(\text{OH})_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	-4 290.9	文献[19]
$\text{LiB}_3\text{O}_8\cdot 5\text{H}_2\text{O}$	$\text{Li}[\text{B}_3\text{O}_6(\text{OH})_4]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$	-5 130.3	文献[19]
$\text{Li}_3\text{B}_5\text{O}_{17}\cdot \text{H}_2\text{O}$	$\text{Li}_3\text{B}_5\text{O}_8(\text{OH})_2(\text{I})$	-4 724.1	文献[14]
$\text{Li}_3\text{B}_5\text{O}_9\cdot \text{H}_2\text{O}$	$\text{Li}_3\text{B}_5\text{O}_8(\text{OH})_2(\text{II})$	-4 723.8	文献[14]
$\text{Li}_4\text{B}_8\text{O}_{14}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$\text{Li}_4[\text{B}_8\text{O}_{13}(\text{OH})_2]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$	-7 953.8	文献[15]
$\text{Li}_8\text{B}_{16}\text{O}_{28}\cdot 8\text{H}_2\text{O}$	$\text{Li}_8[\text{B}_{16}\text{O}_{26}(\text{OH})_4]\cdot 6\text{H}_2\text{O}$	-15 943.0	文献[18]
$\text{NaBO}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{Na}[\text{B}(\text{OH})_4]$	-1 581.5	文献[26]
$\text{NaBO}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$\text{Na}[\text{B}(\text{OH})_4]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	-2 175.7	文献[26]
$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7\cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$\text{Na}_2[\text{B}_4\text{O}_6(\text{OH})_2]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$	-4 507.4	文献[26]
$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7\cdot 5\text{H}_2\text{O}$	$\text{Na}_2[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$	-4 802.4	文献[26]
$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7\cdot 10\text{H}_2\text{O}$	$\text{Na}_2[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4]\cdot 8\text{H}_2\text{O}$	-6 288.5	文献[26]
$\text{NaB}_3\text{O}_8\cdot 5\text{H}_2\text{O}$	$\text{Na}[\text{B}_3\text{O}_6(\text{OH})_4]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$	-5 099.8	文献[20]
$\alpha\text{-Na}_4\text{B}_{10}\text{O}_{17}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$	$\alpha\text{-Na}_2\text{B}_5\text{O}_8(\text{OH})\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	-9 450.2	文献[16]
$\beta\text{-Na}_4\text{B}_{10}\text{O}_{17}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$	$\beta\text{-Na}_2\text{B}_5\text{O}_8(\text{OH})\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	-9 438.0	文献[16]
$\text{Na}_6\text{B}_{12}\text{O}_{21}\cdot 14\text{H}_2\text{O}$	$\text{Na}_6[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4]\cdot 8\text{H}_2\text{O}$	-14 093.0	文献[17]
$\text{KB}_3\text{O}_8\cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$\text{KB}_3\text{O}_6(\text{OH})_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	-4 834.2	文献[20]
$\text{KBO}_2\cdot 4/3\text{H}_2\text{O}$	$\text{K}_3[\text{B}_3\text{O}_4(\text{OH})_4]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	-1 411.1	文献[26]
$\text{K}_2\text{B}_4\text{O}_7\cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$\text{K}_2\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	-4 568.8	文献[20]
$\text{K}_4\text{B}_{10}\text{O}_{17}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{K}_4[\text{B}_{10}\text{O}_{15}(\text{OH})_4]$	-8 651.0	文献[17]
$\text{K}_4\text{B}_{10}\text{O}_{17}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$	$\text{K}_2\text{B}_5\text{O}_8(\text{OH})\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	-9 545.2	文献[21]
$\text{KB}_3\text{O}_8\cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$\text{K}[\text{B}_3\text{O}_6(\text{OH})_4]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	-4 834.2	文献[20]
$\text{RbB}_3\text{O}_8\cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$\text{Rb}[\text{B}_3\text{O}_6(\text{OH})_4]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	-4 837.3	文献[24]
$\text{Rb}_2\text{B}_4\text{O}_7\cdot 5.6\text{H}_2\text{O}$	$\text{Rb}_2[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4]\cdot 3.6\text{H}_2\text{O}$	-5 023.4	文献[25]
$\text{Cs}_4\text{B}_{14}\text{O}_{23}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$	$\text{Cs}_2\text{B}_7\text{O}_9(\text{OH})_5$	-6 099.0	文献[18]
$\beta\text{-Cs}_2\text{B}_5\text{O}_8\cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$\beta\text{-Cs}[\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	-4 846.3	文献[22]
$\text{Cs}_2\text{B}_4\text{O}_7\cdot 5\text{H}_2\text{O}$	$\text{Cs}_2[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$	-4 859.2	文献[23]

2.2 碱土金属硼酸盐标准摩尔生成焓

类似于碱金属硼酸盐,针对不同形态碱土金属硼酸盐标准摩尔生成焓也有相关的报道. Liu 等^[27-28]采用 RD496-III 型热导式微量热量计测定了 $\beta\text{-Mg}_2\text{B}_6\text{O}_{11}\cdot 17\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mg}_2\text{B}_{12}\text{O}_{20}\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 的标准摩尔生成焓;高世扬课题组^[29-32]分别用 LKB8700 精密量热仪和 RD496-III 型热导式微量热量计分别测定了 $2\text{MgO}\cdot 2\text{B}_2\text{O}_3\cdot \text{MgCl}_2\cdot 14\text{H}_2\text{O}$ (氯柱硼镁石)、 $\text{MgB}_4\text{O}_7\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (章氏硼镁石)、 $\text{MgB}_6\text{O}_{10}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{MgB}_6\text{O}_{10}\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{MgB}_6\text{O}_{10}\cdot 7.5\text{H}_2\text{O}$ (三方硼镁石)、 $\text{Mg}_2\text{B}_6\text{O}_{11}\cdot 15\text{H}_2\text{O}$ (多水硼镁石)、 $\text{Mg}_2\text{B}_6\text{O}_{11}\cdot 15\text{H}_2\text{O}$ (库水硼镁石)、 $\text{Mg}_2\text{B}_6\text{O}_{11}\cdot 17\text{H}_2\text{O}$ 、以及 $\text{MgB}_2\text{O}_4\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (柱硼镁石)、 $\beta\text{-Mg}_2\text{B}_6\text{O}_{11}\cdot 17\text{H}_2\text{O}$ 等镁硼酸盐的标准摩尔生成焓;Gurevich 等^[33]测得了天然矿 $\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (硬硼钙石)和 $\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11}\cdot 13\text{H}_2\text{O}$ (板硼钙石)的标准摩尔生成焓;Li 等^[34]采用 Calvet 型低温微热量计和 LK8700 型精密微量量热仪测量了 $\text{CaB}_6\text{O}_{10}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (四水硼钙石)、 $\text{CaB}_6\text{O}_{10}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (高硼钙石)、 $\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CaB}_2\text{O}_4\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{CaB}_2\text{O}_4\cdot 6\text{H}_2\text{O}$

的标准摩尔生成焓;Liu 等^[35-36]采用 RD496-III 型热导式微量热量计测定了 $\text{Ca}_2\text{B}_2\text{O}_5\cdot \text{H}_2\text{O}$ 、和 $\text{Ca}_2\text{B}_2\text{O}_5\cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ 的标准摩尔生成焓;左传凤^[37]人工合成并测定了 $\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11}\cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ca}_2\text{B}_4\text{O}_8\cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ca}_2\text{B}_{10}\text{O}_{17}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、 $\alpha\text{-Ca}_4\text{B}_{10}\text{O}_{19}\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 $\beta\text{-Ca}_4\text{B}_{10}\text{O}_{19}\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 等钙硼酸盐的标准摩尔生成焓;Huang 等^[38]采用 RD496-III 型热导式微量热量计测量了 $\text{SrB}_2\text{O}_4\cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{SrB}_6\text{O}_{10}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 的标准摩尔生成焓. 已见报道的碱土金属硼酸盐的标准摩尔生成焓归纳总结见表 2.

应当指出的是,表 1 和表 2 所列的不同形态碱金属/碱土金属硼酸盐,大多是在实验室人工合成的矿物. 迄今为止,在固体硼矿床或盐湖沉积物中发现的天然碱金属/碱土金属硼矿物 16 种^[39]均包含在表 1 和表 2 中,但涉及发现的天然碱金属和碱土金属硼酸盐复盐矿物,如钠硼解石 ($\text{NaCaB}_5\text{O}_9\cdot 8\text{H}_2\text{O}$)、水碳硼石 ($\text{MgCa}_2\text{B}_2\text{O}_4(\text{CO}_3)_2\cdot 8\text{H}_2\text{O}$)、多水氯硼钙石 ($\text{Ca}_4\text{B}_8\text{O}_{15}\text{Cl}_2\cdot 22\text{H}_2\text{O}$)、水方硼石 ($\text{MgCaB}_6\text{O}_{11}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 等矿物至今尚无报道.

表2 碱土金属硼酸盐标准摩尔生成焓量热法测定结果

Tab. 2 Standard molar formation enthalpies of alkalis earth borates by calorimetry

碱土金属硼酸盐	结构式	$\Delta_f H_m^0 / (\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	数据来源
$\text{MgB}_2\text{O}_4\cdot 3\text{H}_2\text{O}$	$\text{Mg}[\text{B}_2\text{O}(\text{OH})_6]$	-2 842.7	文献[31]
$\text{MgB}_4\text{O}_7\cdot 9\text{H}_2\text{O}$	$\text{MgB}_4\text{O}_5(\text{OH})_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$	-5 807.1	文献[29]
$\text{MgB}_6\text{O}_{10}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$	$\text{MgB}_6\text{O}_7(\text{OH})_6\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	-6 063.7	文献[40]
$\text{MgB}_6\text{O}_{10}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{MgB}_6\text{O}_7(\text{OH})_6\cdot 3\text{H}_2\text{O}$	-6 294.7	文献[31]
$\text{MgB}_6\text{O}_{10}\cdot 7\text{H}_2\text{O}$	$\text{MgB}_6\text{O}_7(\text{OH})_6\cdot 4\text{H}_2\text{O}$	-6 588.8	文献[31]
$\text{MgB}_6\text{O}_{10}\cdot 7.5\text{H}_2\text{O}$	$\text{MgB}_6\text{O}_7(\text{OH})_6\cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$	-6 735.3	文献[31]
$\text{Mg}_2\text{B}_6\text{O}_{11}\cdot 15\text{H}_2\text{O}$ (库水硼镁石)	$\text{MgB}_3\text{O}_3(\text{OH})_5\cdot 5\text{H}_2\text{O}$	-9 626.5	文献[31]
$\text{Mg}_2\text{B}_6\text{O}_{11}\cdot 15\text{H}_2\text{O}$ (多水硼镁石)	$\text{MgB}_3\text{O}_3(\text{OH})_5\cdot 5\text{H}_2\text{O}$	-9 631.9	文献[31]
$\beta\text{-Mg}_2\text{B}_6\text{O}_{11}\cdot 17\text{H}_2\text{O}$	$\beta\text{-MgB}_3\text{O}_3(\text{OH})_5\cdot 6\text{H}_2\text{O}$	-20 512.8	文献[27]
$\text{Mg}_2\text{B}_6\text{O}_{11}\cdot 17\text{H}_2\text{O}$	$\text{MgB}_3\text{O}_3(\text{OH})_5\cdot 6\text{H}_2\text{O}$	-10 272.1	文献[31]
$\text{Mg}_2\text{B}_{12}\text{O}_{20}\cdot 7\text{H}_2\text{O}$	$\text{Mg}[\text{B}_6\text{O}_9(\text{OH})_2]\cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$	-11 190.0	文献[28]
$\text{CaB}_2\text{O}_4\cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$\text{Ca}[\text{B}(\text{OH})_4]_2$	-3 228.1	文献[34]
$\text{CaB}_2\text{O}_4\cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{Ca}[\text{B}(\text{OH})_4]_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	-3 811.1	文献[34]
$\text{CaB}_6\text{O}_{10}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$\text{Ca}[\text{B}_6\text{O}_9(\text{OH})_2]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$	-5 819.1	文献[34]
$\text{CaB}_6\text{O}_{10}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$	$\text{Ca}\{\text{B}_5\text{O}_8(\text{OH})\cdot \text{B}(\text{OH})_3\}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$	-6 096.4	文献[34]
$\text{Ca}_2\text{B}_2\text{O}_5\cdot \text{H}_2\text{O}$	$\text{Ca}_2[\text{B}_2\text{O}_4(\text{OH})_2]$	-3 041.8	文献[35]
$\text{Ca}_2\text{B}_2\text{O}_5\cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$	$\text{Ca}_2[\text{B}_2\text{O}_4(\text{OH})_2]\cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$	-3 172.5	文献[36]
$\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11}\cdot \text{H}_2\text{O}$	$\text{Ca}[\text{B}_3\text{O}_5(\text{OH})]$	-5 733.7	文献[37]
$\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$	$\text{Ca}[\text{B}_3\text{O}_4(\text{OH})_3]\cdot \text{H}_2\text{O}$	-6 939.6	文献[33]
$\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$	$\text{Ca}[\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_3]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	-8 056.3	文献[34]
$\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11}\cdot 13\text{H}_2\text{O}$	$\text{Ca}[\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_3]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$	-9 294.3	文献[33]
$\text{Ca}_2\text{B}_{10}\text{O}_{17}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$	—	-9 458.0	文献[37]
$\alpha\text{-Ca}_4\text{B}_{10}\text{O}_{19}\cdot 7\text{H}_2\text{O}$	$\alpha\text{-Ca}_4[\text{B}_5\text{O}_7(\text{OH})_3]_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	-11 658.7	文献[37]
$\beta\text{-Ca}_4\text{B}_{10}\text{O}_{19}\cdot 7\text{H}_2\text{O}$	$\beta\text{-Ca}_4[\text{B}_5\text{O}_7(\text{OH})_3]_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	-11 578.7	文献[37]
$\text{SrB}_2\text{O}_4\cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$	—	-2 827.2	文献[38]
$\text{SrB}_6\text{O}_{10}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$	—	-6 177.6	文献[38]

2.3 硼酸盐水溶液体系的热力学性质

应用微量量热技术测定硼酸盐水溶液体系的热力学性质(热容、溶解热、稀释热、混合热)研究一直是国内外研究的热点。Yin 等^[41]采用 RD496-III型热导式微量热量计测定了质量摩尔浓度为 0.021 2 ~ 2.153 0 mol/kg 的 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{-H}_2\text{O}$ 体系在 298.15 K 下的稀释热,推导求得此温度下溶液的相对表观摩尔焓及溶质、溶剂的相对偏摩尔焓,给出了热力学性质随浓度变化的规律;尹国寅^[42]同时采用大连化物所自制的绝热量热计测量了 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{-H}_2\text{O}$ 体系在温度为 80 ~ 370 K 的多温热容,计算求得每间隔 5 K 的表观摩尔热容、焓变、熵变和吉布斯自由能变。Zhang 等^[43-44]采用精密自动化绝热式热量计先后测定了 0.349 2 mol/kg 和 0.018 7 mol/kg 的 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 水溶液分别在 80 ~ 356 K 和 80 ~ 355 K 温度范围的摩尔热容,并根据热容与温度的关系曲线确定了两个浓度下对应的相变温度分别为 271.72、273.04 K,对应的焓变和熵变分别为 $\Delta H_m = 4.110 \text{ kJ/mol}$ 、 $\Delta S_m = 15.13 \text{ J/(K}\cdot\text{mol)}$ 和 $\Delta H_m = 4.650 \text{ kJ/mol}$ 、 $\Delta S_m = 17.03 \text{ J/(K}\cdot\text{mol)}$;Zhang 等^[45]应用法国 Setaram 公司

BT 2.15 型绝热微量热仪测定了质量摩尔浓度为 0.033 06 ~ 0.442 37 mol/kg 的 $\text{NaB}_5\text{O}_8\text{-H}_2\text{O}$ 溶液在 298.15 K 时的热容,拟合了表观摩尔热容与质量摩尔浓度之间的关系式,并根据 Pitzer 电解质溶液理论,获得了 $\text{NaB}_5\text{O}_6(\text{OH})_4\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 的 Pitzer 单盐参数。

针对含硼酸盐水溶液的多元体系,Yin 等^[46]采用微量量热法测定了三元体系 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{-LiCl-H}_2\text{O}$ 的热力学性质,计算获得了 298.15 K 下相对表观摩尔焓及溶剂和溶质的相对偏摩尔焓,建立四硼酸锂溶液体系离子相互作用模型;李积才等^[47]利用瑞典 LK8700-1 型精密微量量热仪采用分步连续稀释法测定了 298.15 K 时 $\text{MgO}\cdot n\text{B}_2\text{O}_3\cdot \text{MgCl}_2\cdot \text{H}_2\text{O}$ (其中 $n = 1, 2, 3$) 体系的稀释热、热容和相对表观摩尔焓,并提出了结合 Debye-Huckel 极限公式研究该体系这样多组分溶液的相对表观摩尔焓的方法。采用同样方法,他们还测定了四元体系 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{-Li}_2\text{SO}_4\text{-LiCl-H}_2\text{O}$ 及其子体系和 $\text{MgB}_4\text{O}_7\text{-MgSO}_4\text{-MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ 及其子体系在 298.15 K 稀释热和热容^[48-50],研究表明,硼、锂、镁各体系溶液的离子强度越大,其表观摩尔焓、稀释热的绝对值也越大,而比热容值却越小,

这为多元体系稀释热研究奠定了基础。

纵观硼酸盐水溶液体系热力学性质质量热法研究,多是采用微量量热技术测定硼酸盐水溶液体系的热力学参数,再通过 Debye-Huckel 理论推导出溶液中溶质的表观摩尔量,求取相应温度下溶质的表观摩尔量与浓度的定量关系式,但在 Pitzer 电解质溶液表观摩尔量表达方面尚待进一步理论创新。

2.4 其他硼酸盐

Gao 等^[51]、Wang 等^[52]人工合成了锌硼酸盐 $4\text{ZnO}\cdot\text{B}_2\text{O}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ 、 $3\text{ZnO}_3\cdot\text{B}_2\text{O}_3\cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$ 和 $6\text{ZnO}\cdot 5\text{B}_2\text{O}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 王奖^[53]也人工合成了 $(\text{NH}_4)_2\text{B}_4\text{O}_7\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和 $\beta\text{-NH}_4\text{B}_5\text{O}_8\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 等一系列铵硼酸盐,他们都采用了 RD496-III 型热导式微量热量计测定了这些人工作合成硼酸盐的标准摩尔生成焓,在此就不再赘述。

3 结 语

针对我国丰富的硼矿和含硼盐湖卤水资源,本文在简要介绍量热技术分析特点的基础上,归纳总结了固体碱金属硼酸盐和碱土金属硼酸盐标准摩尔生成焓测定结果,进一步归纳了碱金属、碱土金属硼酸盐水溶液体系的一些热力学性质(包括热容、溶解热、稀释热、混合热)。迄今为止,硼酸盐及其水溶液体系的热力学性质研究,大多主要集中在常温常压下,测量温度范围窄,在微量量热方法研究和理论模拟等方面尚有大量的研究工作有待深入探索。

致谢:本研究工作还得到了教育部“长江学者和创新团队发展计划”(2013-373)的资助,在此表示感谢!

参考文献:

- [1] 李平. 水合锂、钠和铵硼酸盐的水热合成、晶体结构及其热化学[D]. 西安:陕西师范大学,2008.
- [2] 肇巍,郭亚飞,高洁,等. 我国硼资源概况及提硼研究进展[J]. 世界科技研究与发展,2011,33(1):29-32.
- [3] 胡荣祖,赵凤起,高红旭,等. 量热学基础与应用[M]. 北京:科学出版社,2011.
- [4] Felmy A R, Weare J H. The prediction of borate mineral equilibria in natural waters: Application to Searles Lake, California[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1986, 50(12):2771-2783.
- [5] 邓天龙,周桓,陈侠. 水盐体系相图及其应用[M]. 北京:化学工业出版社,2013.
- [6] Gill P, Sauerbrunn S, Reading M. Modulated differential scanning calorimetry[J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 1993, 40(3):931-939.
- [7] Calvar N, Gómez E, Macedo E A, et al. Thermal analysis and heat capacities of pyridinium and imidazolium ionic liquids [J]. *Thermochimica Acta*, 2013, 565:178-182.
- [8] Archer D G, Carter R W. Thermodynamic properties of the $\text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$ system. 4. Heat capacities of H_2O and $\text{NaCl}(\text{aq})$ in cold-stable and supercooled states[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2000, 104(35):8563-8584.
- [9] Tamagawa R E, Miranda E A, Santana C C, et al. Determination of the binary and ternary phase diagrams of $R(+)-/S(-)$ -ketamine using differential scanning Calorimetry[J]. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 2008, 54(1):16-21.
- [10] 谭志诚,邸友莹. 近代低温绝热量热学的研究现状及发展前景[J]. 化学进展,2006,18(9):1234-1251.
- [11] 刘振海,徐国华,张洪林,等. 热分析与量热仪及其应用[M]. 北京:化学工业出版社,2011.
- [12] Karim N, Kidokoro S. Precise and continuous observation of cellulase-catalyzed hydrolysis of cello-oligosaccharides using isothermal titration calorimetry [J]. *Thermochimica acta*, 2004, 412(1/2):91-96.
- [13] Zhu L X, Gao S Y, Xia S P. Thermochemistry of hydrated lithium monoborates[J]. *Thermochimica Acta*, 2004, 419(1/2):105-108.
- [14] Li P, Liu Z H. Hydrothermal synthesis, characterization, and thermodynamic properties of a new lithium borate, $\text{Li}_3\text{B}_5\text{O}_8(\text{OH})_2$ [J]. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 2010, 55(8):2682-2686.
- [15] Li P, Liu Z H. Synthesis, structure and thermodynamic property of a new lithium borate: $\text{Li}_4[\text{B}_8\text{O}_{13}(\text{OH})_2]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ [J]. *Chinese Journal of Chemistry*, 2012, 30(4):847-853.
- [16] Li P, Liu Z H. Standard molar enthalpies of formation for the two polymorphs of $\text{Na}_2\text{B}_5\text{O}_8(\text{OH})\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [J]. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 2007, 52(5):1811-1813.
- [17] Li P, Liu Z H. Standard molar enthalpies of formation for the two alkali metal borates, $\text{Na}_6[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4]_3\cdot 8\text{H}_2\text{O}$ and $\text{K}_4[\text{B}_{10}\text{O}_{15}(\text{OH})_4]$ [J]. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 2010, 56(1):102-105.
- [18] Li P, Liu Z H. Standard molar enthalpies of formation for the two alkali metal borates $\text{Li}_8[\text{B}_{16}\text{O}_{26}(\text{OH})_4]\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Cs}_2[\text{B}_7\text{O}_9(\text{OH})_5]$ [J]. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 2009, 54(3):830-832.

- [19] Li J, Li B, Gao S Y. Thermochemistry of hydrated lithium borates[J]. The Journal of Chemical Thermodynamics, 1998, 30(6): 681–688.
- [20] Li J, Li B, Gao S Y. Thermochemistry of hydrated potassium and sodium borates[J]. The Journal of Chemical Thermodynamics, 1998, 30(4): 425–430.
- [21] Liu Z H, Li P, Li L Q, et al. Synthesis, characterization and thermochemistry of $K_2B_2O_8(OH) \cdot 2H_2O$ [J]. Thermochimica Acta, 2007, 454(1): 23–25.
- [22] Liu Z H, Hu M C, Gao S Y. Thermodynamic properties of hydrated cesium pentaborate[J]. The Journal of Chemical Thermodynamics, 2004, 36(4): 317–319.
- [23] Liu Z H, Li S, Hu M C. Thermodynamic properties of $Cs_2[B_4O_5(OH)_4] \cdot 3H_2O$ [J]. The Journal of Chemical Thermodynamics, 2005, 37(9): 1003–1006.
- [24] Zhu L X, Yue T, Gao S Y, et al. Thermochemistry of tetrahydrated rubidium pentaborate[J]. The Journal of Chemical Thermodynamics, 2003, 35(3): 433–438.
- [25] Zhu L X, Yue T, Gao S Y, et al. Thermochemistry of hydrated rubidium tetraborate[J]. Thermochimica Acta, 2003, 404(1): 259–263.
- [26] Wagman D D, Evans W H, Parke V B, et al. The NBS tables of chemical thermodynamic properties, selected values for inorganic and C_1 and C_2 organic substances in SI units[J]. Journal of Physical and Chemical Reference Data, 1982, 11(S2): 1–15.
- [27] Liu Z H, Hu M C. Synthesis, characterization, and thermochemistry of a new form of $2MgO \cdot 3B_2O_3 \cdot 17H_2O$ [J]. Thermochimica Acta, 2004, 414(2): 215–218.
- [28] Liu Z H, Hu M C. Synthesis and thermochemistry of $MgO \cdot 3B_2O_3 \cdot 3.5H_2O$ [J]. Thermochimica Acta, 2003, 403(2): 181–184.
- [29] 李军, 屈景年. 盐卤硼酸盐化学 XV. $2MgO \cdot 2B_2O_3 \cdot MgCl_2 \cdot 14H_2O$ 和 $MgO \cdot 2B_2O_3 \cdot 9H_2O$ 的热化学研究[J]. 应用化学, 1993, 10(3): 12–15.
- [30] Li J, Song P S, Sun B. Synthesis and properties of dimagnesium hexaborate heptadecahydrate[J]. Thermochimica Acta, 1994, 233(2): 211–218.
- [31] Li J, Gao S Y, Xia S P, et al. Thermochemistry of hydrated magnesium borates[J]. The Journal of Chemical Thermodynamics, 1997, 29(4): 491–497.
- [32] Li J, Li B, Gao S Y. Calculation of thermodynamic properties of hydrated borates by group contribution method[J]. Physics and Chemistry of Minerals, 2000, 27(5): 342–346.
- [33] Gurevich V M, Sokolov V A. Heats of inosite and colemanite formation[J]. Geokhimiya, 1976(3): 455–457.
- [34] Li J, Gao S Y, Xia S P, et al. Thermochemistry of hydrated calcium borates[J]. The Journal of Chemical Thermodynamics, 1997, 29(10): 1071–1075.
- [35] Liu Z H, Zuo C F, Li S Y. Synthesis and thermochemistry of $2CaO \cdot B_2O_3 \cdot H_2O$ [J]. Thermochimica Acta, 2004, 424(1/2): 59–62.
- [36] Liu Z H, Zuo C F, Hu M C. Hydrothermal synthesis, characterization and thermochemistry of $Ca_2[B_2O_4(OH)_2] \cdot 0.5H_2O$ [J]. Thermochimica Acta, 2005, 435(2): 168–171.
- [37] 左传凤. 水合硼酸钙的合成及其热化学研究[D]. 西安: 陕西师范大学, 2005.
- [38] Huang H S, Liu Z H. Synthesis and thermochemistry of $SrB_2O_4 \cdot 2.5H_2O$ and $SrB_6O_{10} \cdot 5H_2O$ [J]. Thermochimica Acta, 2007, 463(1): 87–89.
- [39] 高世扬, 宋彭生, 郑锦平, 等. 盐湖化学: 新类型硼锂盐湖[M]. 北京: 科学出版社, 2007.
- [40] Jia Y Z, Li J, Gao S Y, et al. Thermochemistry of aksaite [J]. Journal of Chemical Thermodynamics, 1999, 31(12): 1605–1608.
- [41] Yin G, Yao Y, Jiao B, et al. Enthalpies of dilution of aqueous $Li_2B_4O_7$ solutions at 298.15 K and application of ion-interaction model[J]. Thermochimica Acta, 2005, 435(2): 125–128.
- [42] 尹国寅. 含锂、硼水盐体系 $Li_2B_4O_7-H_2O$ 、 $LiCl-Li_2B_4O_7-H_2O$ 热力学性质的量热研究[D]. 北京: 中国科学院研究生院, 2005.
- [43] Zhang Z H, Yin G Y, Tan Z C, et al. Heat capacities and thermodynamic properties of a $H_2O + Li_2B_4O_7$ solution in the temperature range from 80 to 356 K[J]. Journal of Solution Chemistry, 2006, 35(10): 1347–1355.
- [44] Zhang Z H, Tan Z C, Yin G Y, et al. Heat capacities and thermodynamic functions of the aqueous $Li_2B_4O_7$ solution in the temperature range from 80 K to 355 K [J]. Journal of Chemical & Engineering Data, 2007, 52(3): 866–870.
- [45] Zhang S S, Guo Y F, Deng T L. Heat capacity of the aqueous solution $NaB_3O_6(OH)_4$ at 298.15 K and 0.1 MPa by calorimetry[J]. Journal of Chemical Thermodynamics, 2015, accepted.
- [46] Yin G Y, Yao Y, Liu Z H. Enthalpies of dilution of aqueous mixed solutions of $LiCl$ and $Li_2B_4O_7$ at 298.15 K[J].

- Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2009, 95(2): 377-380.
- [47] 李积才, 翟宗玺, 曾忠民, 等. 盐湖溶液热化学: III. MgO-B₂O₃-MgCl₂-H₂O 体系 298.15K 时稀释热、热容和相对表观热焓的研究[J]. 科学通报, 1994, 39(3): 249-251.
- [48] Li J C, Wei J H, Gao S Y. Heats of dilution, heat capacities and apparent molal enthalpies of Li₂B₄O₇-Li₂SO₄-LiCl-H₂O systems at 298.15 K[J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 1998, 52(2): 497-504.
- [49] 李积才, 王鲁英, 曾忠民, 等. MgB₄O₇-MgSO₄-MgCl₂-H₂O 及次级体系 298.15 K 时稀释热、热容和表观摩尔焓的研究[J]. 无机化学学报, 1995, 11(4): 409-414.
- [50] 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(8): 759-764.
- [51] Gao Y H, Liu Z H. Hydrothermal synthesis and standard molar enthalpy of formation of zinc borate of 4ZnO·B₂O₃·H₂O[J]. Journal of Chemical & Engineering Data, 2009, 54(9): 2789-2790.
- [52] Wang J, Zhang A Q, Liu Z H. Thermodynamic properties of two zinc borates: 3ZnO·3B₂O₃·3.5H₂O and 6ZnO·5B₂O₃·3H₂O[J]. Journal of Chemical Thermodynamics, 2015, 82: 88-92.
- [53] 王奖. 水合硼酸盐及其水溶液振动光谱学和铵硼酸盐热化学[D]. 北京: 中国科学院研究生院, 2004.

责任编辑: 周建军

(上接第5页)

- [18] 郭伟. 发状念珠藻不同培养方式及多糖分离纯化研究[D]. 天津: 天津科技大学, 2010.
- [19] Su Jianyu, Jia Shiru, Chen Xuefeng, et al. Morphology, cell growth, and polysaccharide production of *Nostoc flagelliforme* in liquid suspension culture at different agitation rates[J]. Journal of Applied Phycology, 2008, 20(3): 213-217.
- [20] 肖玉朋, 戴玉杰, 申世刚, 等. 户外管式光生物反应器培养发状念珠藻细胞[J]. 食品科技, 2014, 39(3): 2-6.
- [21] Chen Xuefeng, Jia Shiru, Yue Sijun, et al. Effect of solid bed-materials on vegetative cells of *Nostoc flagelliforme* [J]. Journal of Applied Phycology, 2010, 22(3): 341-347.
- [22] Chen Xuefeng, Jia Shiru, Wang Yue, et al. Biological crust of *Nostoc flagelliforme* (cyanobacteria) on sand bed materials[J]. Journal of Applied Phycology, 2011, 23(1): 67-71.

责任编辑: 郎婧