

盐 卤 硼 酸 盐 化 学

VIII. 盐卤中硼酸盐的存在形式和表示方式*

高世扬 王建中 夏树屏

(中国科学院青海盐湖研究所, 西宁)

史 启 祯

(兰州大学)

提要 在含硼盐卤蒸发过程中无固体硼酸盐析出的情况下, 用芒硝回溶晒水方式制得高含硼浓缩卤水。采用盐酸滴定该浓缩盐卤的 pH, 对卤水的盐酸-pH 滴定曲线进行定性解释的基础上进行定量计算, 结果认为浓缩盐卤中硼酸盐是以四硼酸镁的“综合统计”形式存在, 即浓缩卤水中除了存在四硼酸镁外, 可能还同时存在 $n \leq 2$ 的 $MgO \cdot nB_2O_3$, 其存在量必需符合 $n = 2$ 这一表观结果。同时还对不同浓缩盐卤进行粒子配对成盐处理, 结果表明盐卤中硼酸盐可以表示为 $MgO \cdot 2B_2O_3$ 。

在进行新类型硼酸盐盐湖资源化学研究¹⁾过程中, 需要将盐卤中的离子或基团分析结果配对成盐。A. B. 尼柯拉耶夫^[3]在对盐卤中硼酸根配对成盐时采用某种假设性表示方式。我们在对盐卤蒸发析盐过程中硼酸盐行为进行考察的基础上^[7], 采用盐酸-pH 滴定法和粒子配对成盐法对浓缩盐卤中硼酸盐的存在形式和表示方式进行了研究, 获得了较好的结果。

一、高含硼浓缩卤水的制备

在一般情况下, 新类型硼酸盐盐湖卤水日晒蒸发到水氯镁石析出时, 浓缩卤水中含 2.90% $MgO \cdot 2B_2O_3$ ^[7]。为了制备高含硼浓缩卤水, 我们取用该盐湖硫酸镁饱和卤水, 在加芒硝回溶条件下日晒蒸发, 所得不同浓缩卤水的化学组成列于表 1。从图 1 可见, 卤水蒸发结晶路线不是按 $Na^+, K^+, Mg^{2+} // Cl^-, SO_4^{2-} - H_2O$ 体系 25°C 平衡溶解度相图^[12], 而是按照介稳相图^[3]预示的结晶路线进行。卤水浓缩到氯化镁析出时硼的含量为 5.57% $MgO \cdot 2B_2O_3$ 。

由于蒸发过程中卤水浓缩倍数与浓缩卤水中硼和锂的富集倍数大致相同, 故可以认为在此期间硼和锂并不以固体盐形式析出, 而被赋存于浓缩卤水中。

与此同时, 我们采用多次加芒硝回溶晒水蒸发方式获得了达到硼酸镁极限溶解度的高含硼浓缩卤水, 一天后开始析出硼酸盐固相^[6]。

* 本工作是中国科学院重点课题“盐卤硼酸盐化学”的组成部分。本文承柳大纲教授指导, 特此志谢。

1) 高世扬、刘铸唐, 1982。中国化学会五十周年纪念论文报告会摘要集, A-2。

收稿日期: 1986年7月16日。

表 1 硫酸镁饱和卤水加芒硝日蒸发实验结果

Tab. 1 Results of solar evaporation of $MgSO_4$ -saturated brine after adding mirabilite

序号	卤水比重 / °C	液 相										析 出 固 相
		化 学 组 成						M/2K ⁺ + Mg ²⁺ + SO ₄ ²⁻ = 100M				
		LiCl (%)	NaCl (%)	KCl (%)	MgCl ₂ (%)	MgSO ₄ (%)	MgB ₂ O ₇ (%)	2K ⁺ (%)	Mg ²⁺ (%)	SO ₄ ²⁻ (%)		
0	1.295/19	0.36	6.90	2.82	13.01	7.90	1.10	7.5	70.3	22.2	NaCl + MgSO ₄ · 7H ₂ O	
1	1.323/17	0.32	10.72	2.69	5.26	13.97	0.93	5.8	56.8	37.4	NaCl + MgSO ₄ · 7H ₂ O	
2	1.331/18	0.39	8.89	3.51	6.71	13.14	1.18	7.4	58.4	34.2	NaCl + MgSO ₄ · 7H ₂ O	
3	1.325/13	0.51	7.00	4.42	9.90	10.30	1.54	9.4	63.3	27.3	NaCl + MgSO ₄ · 7H ₂ O + MgSO ₄ · K ₂ SO ₄ · 6H ₂ O	
4	1.314/11	0.54	6.11	4.35	11.38	8.87	1.71	9.5	66.4	24.1	NaCl + MgSO ₄ · 7H ₂ O + MgSO ₄ · K ₂ SO ₄ · 6H ₂ O	
5	1.319/17	0.57	5.89	4.54	11.71	8.70	1.77	9.9	66.6	23.5	NaCl + MgSO ₄ · 7H ₂ O + MgSO ₄ · K ₂ SO ₄ · 6H ₂ O	
6	1.315/9	0.57	5.70	4.75	11.96	8.08	1.80	10.5	67.2	22.3	NaCl + MgSO ₄ · 7H ₂ O + MgSO ₄ · K ₂ SO ₄ · 6H ₂ O	
7	1.323/11	0.67	4.41	4.46	14.41	7.36	2.10	9.5	71.2	19.3	NaCl + MgSO ₄ · 7H ₂ O + KCl	
8	1.319/15	0.79	3.55	3.99	15.58	6.50	2.42	8.6	74.1	17.3	NaCl + MgSO ₄ · 7H ₂ O + KCl	
9	1.331/10	0.93	1.75	3.09	20.01	5.33	2.92	6.2	80.6	13.2	NaCl + MgSO ₄ · 6H ₂ O + KCl · MgCl ₂ · 6H ₂ O	
10	1.357/13	1.40	0.64	0.65	24.26	4.53	4.58	1.2	88.3	10.5	NaCl + MgSO ₄ · 6H ₂ O + KCl · MgCl ₂ · 6H ₂ O	
11	1.490/6	1.70	0.11	0.13	28.99	4.27	5.57	0.2	91.1	8.7	NaCl + MgSO ₄ · 6H ₂ O + KCl · MgCl ₂ · 6H ₂ O + MgCl ₂ · 6H ₂ O	
12		1.76	0.08	0.10	29.07	3.96	5.58	0.2	91.7	8.1	NaCl + MgSO ₄ · 6H ₂ O + KCl · MgCl ₂ · 6H ₂ O + MgCl ₂ · 6H ₂ O	

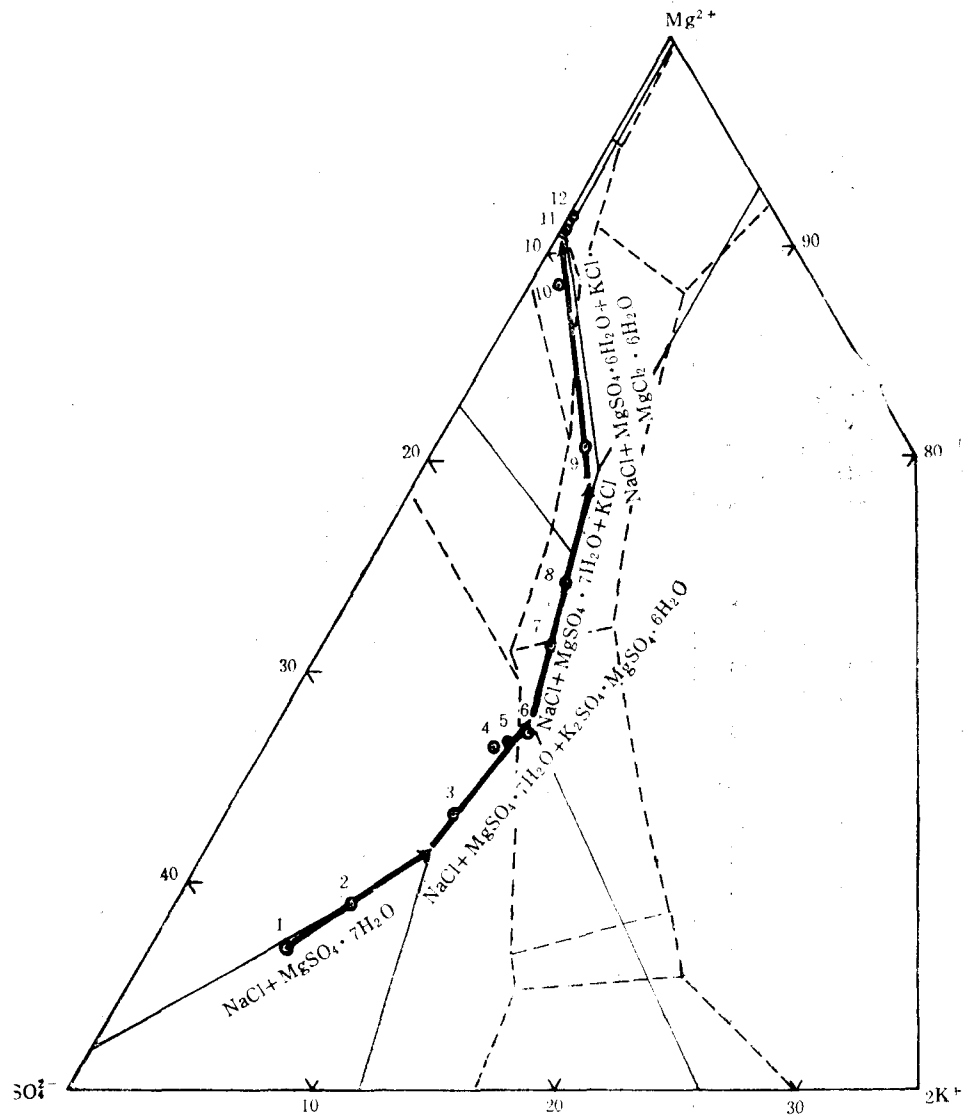


图1 卤水加芒硝日晒蒸发结晶路线

Fig. 1 Crystallization path of the brine after adding mirabilite during solar evaporation
 ----25°C 平衡溶解度相图; ——25°C 介稳相图。

二、浓缩盐卤中硼酸盐的存在形式

1. 实验方法

取多次加芒硝回溶晒水所得高含硼浓缩卤水(组成: 7.50% $\text{MgO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$, 20.08% MgCl_2 , 5.78% MgSO_4 , 2.60% LiCl , 0.28% KCl 和 0.50% NaCl) 100.00g, 从酸滴定管中(将毛细管出口插入卤水液面下约 1cm) 缓慢地放入分析纯盐酸 (12.30 mol/L)。每放入一定量盐酸, 搅拌 3~5 分钟, 待反应完全后用酸度计 (pHS-2 型) 测定溶液 pH 值, 直

到溶液 pH 值近于或小于 1.00 为止。同时取 100.00g 重蒸馏水进行空白滴定。酸度计用 0.05mol/L 邻苯二甲酸氢钾溶液 (pH = 4.00/20°C) 和 0.025mol/L 磷酸二氢钾 + 0.025 mol/L 磷酸氢二钠溶液 (pH = 6.88/20°C) 进行校正。

2. 盐酸-pH 滴定结果

表 2 高含硼浓缩卤水的盐酸-pH 滴定结果

Tab. 2 Results of hydrochloric acid-pH titration curve of the concentrated brine containing high borate

序号	天然浓缩卤水			人工合成卤水		
	HCl (ml)	pH	$\frac{(\text{mol/L})_{\text{HCl}}}{(\text{mol/L})_{\text{MgO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3}}$	HCl (ml)	pH	$\frac{(\text{mol/L})_{\text{HCl}}}{(\text{mol/L})_{\text{MgO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3}}$
0	0.00	5.70	0.000	0.00	5.08	0.0000
1	0.40	5.54	0.118	1.00	4.98	0.152
2	0.80	5.40	0.236	2.00	4.84	0.305
3	1.60	5.01	0.472	3.00	4.67	0.457
4	2.40	4.64	0.707	4.00	4.46	0.610
5	3.00	4.18	0.884	5.00	4.16	0.762
6	3.60	3.77	1.060	6.00	3.78	0.914
7	4.00	3.43	1.178	7.00	3.29	1.067
8	4.20	3.24	1.237	8.00	2.82	1.219
9	4.40	3.08	1.296	9.00	2.44	1.371
10	4.60	3.00	1.355	9.25	2.37	1.410
11	4.80	2.93	1.414	9.50	2.72	1.448
12	5.00	2.90	1.473	10.00	2.93	1.524
13	5.20	2.92	1.532	10.50	3.01	1.600
14	5.40	2.98	1.591	11.00	3.01	1.676
15	5.60	3.00	1.649	12.00	2.95	1.829
16	5.80	3.00	1.708	12.50	2.84	1.905
17	6.00	3.00	1.767	13.00	2.64	1.981
18	6.20	3.00	1.826	13.50	1.92	2.057
19	6.40	2.95	1.885	13.55	1.48	2.065
20	6.80	2.93	2.003			
21	7.00	2.05	2.062			
22	7.10	0.88	2.091			

含硼浓缩盐卤的盐酸-pH 滴定结果见表 2。值得指出的是当滴定到 B 点(图 2)以后才开始析出硼酸, 滴定到 D 点以后继续加入盐酸已不再析出硼酸。因此, D 点被认为是该滴定反应的终点。

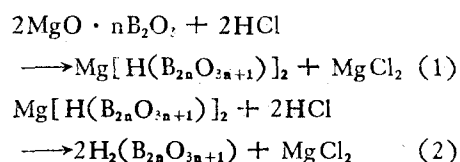
3. 滴定曲线的定性解释

晶体结构研究表明, 硼氧酸盐中存在着各种不同类型的硼氧络阴离子基因^[9]。I. M. 柯尔蜀夫曾对硼酸在水溶液中形成四硼酸进行研究^[11]。根据 N. 英格里和 L. G. 西仑等人关于硼氧络阴离子在水溶液中是以多粒子形式共存的观点^[10], 考虑到在低于室温条件下从浓缩盐卤中析出的是 $\text{MgO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 7 \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ ^[4], 在高于室温时析出 $\text{MgO} \cdot$

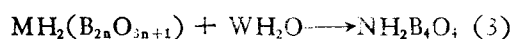
$3B_2O_3 \cdot 7H_2O + 2MgO \cdot 2B_2O_3 \cdot MgCl_2 \cdot 14H_2O$ ^[6], 在高含硼浓缩盐卤加水稀释室温放置过程中则析出多水硼镁石($2MgO \cdot 3B_2O_3 \cdot 15H_2O$), $MgO \cdot 2B_2O_3 \cdot 9H_2O$, $MgO \cdot 3B_2O_3 \cdot 7H_2O$ 和 $2MgO \cdot 2B_2O_3 \cdot MgCl_2 \cdot 14H_2O$ ^[7]; 我们认为在高含硼浓缩盐卤中的硼酸盐可能是以四硼酸镁, 或者是以聚合度更高的多聚硼氧酸盐的形式存在。

从图2可见, 含硼浓缩盐卤的盐酸-pH 滴定曲线明显地由下述四个部分组成:

(1) AB 部分: 从浓缩盐卤的 pH = 5.70 开始, 随着滴入盐酸量增加, 溶液 pH 值缓慢地下降到 B 点, 达到极小值。曲线 AB 表示盐卤中不同存在形式的硼酸盐与盐酸反应, 生成酸式盐和相应硼酸的过程中, 溶液酸度的变化过程。反应方程可写成:



式中 n 是简单整数。当 n = 3, 反应生成多聚硼酸达到一定浓度时, 可能会发生下述解聚反应:



式(3)中, 当 n = 3 时, 则 M = 2, W = 1, N = 3, 余类推。这样, 曲线 AB 上的 pH 值就反映加入的盐酸与卤水中硼酸盐作用生成的多聚硼酸和解聚形成的四硼酸在滴定液中的酸度。在滴定过程中, 溶液 pH 值降低到极小值 B 之后, 随即出现微小的, 却是明显的 (经多次实验证实) 上升过程。我们认为溶液 pH 的这一极小值, 可能相应于四硼酸在该滴定液中的极限离解酸度。

(2) BC 部分: 盐酸-pH 滴定曲线经过极小值后, 溶液 pH 值随着盐酸的继续加入反而呈现上升, 这表明除上述反应外, 开始出现第三种反应, 即四硼酸进一步与水作用, 解聚形成硼酸。反应方程式可写成



当形成的硼酸在溶液中达到饱和时, 便开始析出固体硼酸。

(3) CD 部分: 溶液 pH 值上升到极大值 C 点后, 继续加入盐酸, 则溶液 pH 值保持近于恒定不变的过程。这不仅反映上述各种反应之间呈平衡状态, 而且反映该滴定液与析出硼酸之间也达到固-液平衡。该极大值 pH = 3.00 就相应于硼酸在该滴定盐卤中的离解酸度。

(4) DE 部分: 溶液 pH 值达到 D 点后, 在继续加入盐酸时, pH 值迅速下降, 这时已不再析出硼酸, 在 pH 滴定曲线上明显地出现折点 D。因此, 我们把 D 点视为盐卤中硼酸盐与盐酸作用生成多聚硼酸并解聚析出固体硼酸这些反应的终止点。

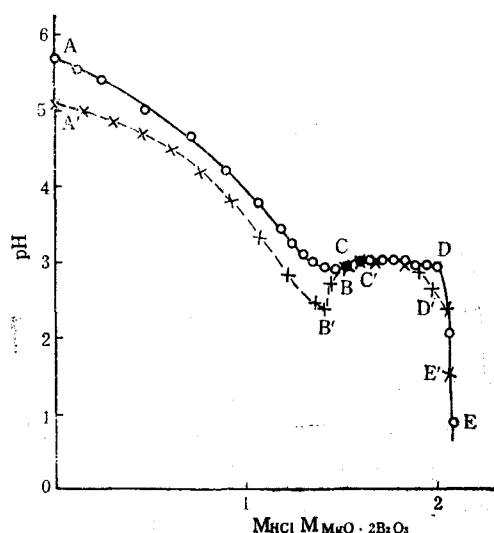


图2 含硼盐卤的盐酸-pH 滴定曲线

Fig. 2 Hydrochloric acid-pH titration curve of the brine containing borate
○天然浓缩盐卤; ×合成盐卤。

4. 定量计算

在上述定性解释的基础上进行以下定量计算: 100.00g 含 5.81% B_2O_3 的浓缩盐卤中 B_2O_3 的摩尔数为 $5.81/69.62 = 0.0835$ 摩尔。滴定到终点 D 时消耗盐酸量 (扣除空白值 0.03ml) 为 6.77ml, 盐酸浓度为 12.30mol/L (邻苯二甲酸氢钾基准试剂标定氢氧化钠溶液后, 用以滴定经过定量稀释的盐酸)。与盐卤中硼酸盐反应终止时消耗 HCl 摩尔数为 $6.77 \times 12.30/1000 = 0.0833$ 摩尔。由此可得 $M_{HCl}:M_{B_2O_3} = 1:1$ 。这一结果表明, 浓缩盐卤中的硼酸盐是以四硼酸镁 ($MgO \cdot 2B_2O_3$) 的综合统计形式存在。这里使用“综合统计”的含意是, 浓缩盐卤中的硼酸盐既可以是 MgB_4O_7 , 这一形式存在, 也不排斥有 $n \geq 2$ 的硼酸盐存在, 但其存在量必需符合 $n = 2$ 这一表观结果。

5. 结果验证

称取分析纯 $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ 溶于重蒸馏水中, 加入一定量的分析纯 H_3BO_3 , 加热溶解, 最后加入需要量 (按 $MgO \cdot 2B_2O_3$ 计) 的基准试剂 MgO , 在近沸腾温度下搅拌使之完全溶解。乘热过滤, 清液冷至室温, 并未结晶析出任何固体盐。用浓度为 12.28mol/L 的盐酸进行该合成盐卤 (化学组成为 6.11% MgB_4O_7 , 29.31% $MgCl_2$ 和 64.58% H_2O) 的 pH 滴定, 结果列于表 2。图 2 中的合成盐卤的 pH 滴定曲线与天然浓缩盐卤的结果基本上一致。与此同时, 我们在进行 $MgO-B_2O_3(1:2)-MgCl_2-H_2O$ 体系 40℃ 非热力学平衡相关关系的研究^[6]过程中发现, 合成盐卤在恒温条件下, 一定时间内仍保持溶液状态。在随后的结晶阶段, 开始析出的是 $MgO \cdot 3B_2O_3 \cdot 7H_2O$, 最后析出一种新硼酸盐 (命名为氯柱硼镁石), 最简化学式为 $2MgO \cdot 2B_2O_3 \cdot MgCl_2 \cdot 14H_2O$, 却未见有章氏硼镁石 ($MgO \cdot 2B_2O_3 \cdot 9H_2O$)^[11] 结晶析出。

三、盐卤中硼酸盐的表示方式

在含硼盐卤加芒硝回溶晒水蒸发至析出水氯镁石的过程中, 在不析出固体硼酸盐的情况下, 我们对盐卤中硼酸盐的配对成盐表示方式进行了考察。

1. 配对成盐的原理

$Na^+, K^+, Mg^{2+} // Cl^-, SO_4^{2-}-H_2O$ 五元体系 25℃ 平衡相图^[12]和介稳相图^[3]的溶解度数据和硫酸镁亚型硼酸盐盐湖卤水天然蒸发实验结果都表明, 氯化镁共饱和卤水中的钾盐和钠盐含量甚少 (0.1—0.15%)。考虑到在湖区找到的柱硼镁石^[6], 章氏硼镁石 ($MgO \cdot 2B_2O_3 \cdot 9H_2O$)^[11] 和三方硼镁石 ($MgO \cdot 3B_2O_3 \cdot 7\frac{1}{2}H_2O$)^[2] 都是硼酸镁盐, 故可认为该类型天然盐卤中的硼酸盐是以镁的硼酸盐形式存在, 化学式可写成为 $MgO \cdot nB_2O_3$, 其中

$$M_{B_2O_3}/M_{MgO} = n \quad (5)$$

这里 M 表示克分子量, n 可以是 1, 2 或 3 等。

根据盐溶液的电中性原理, 所有阳离子的总电荷应等于所有阴离子的总电荷, 即

$$\sum_i^m v_i C_i - \sum_j^n v_j C_j = 0 \quad (6)$$

式中 v_i 和 C_i 代表第 i 种阳离子的电荷数和浓度, m 为阳离子的种类数。 v_j 和 C_j 为

表 3 含硼盐卤在日晒蒸发浓缩过程中溶液硼酸盐的表示方式
 Tab. 3 Expression of borate existing in different concentrated brine during solar evaporation

序号	卤水比重 /°C	液 相 组 成																	
		离子分析结果						按粒子配对成盐方程计算结果											
		Li ⁺ (%)	K ⁺ (%)	Mg ²⁺ (%)	Cl ⁻ (%)	SO ₄ ²⁻ (%)	B ₂ O ₃ (%)	NaCl (%)	MgCl ₂ (%)	MgO · B ₂ O ₃ (%)	LiCl (%)	NaCl (%)	KCl (%)	MgCl ₂ (%)	MgSO ₄ (%)	MgO · 2B ₂ O ₃ (%)	NaCl (%)	MgCl ₂ (%)	MgO · 3B ₂ O ₃ (%)
1	1.323/17	0.052	1.41	4.29	11.83	11.15	0.72	11.12	4.76	1.14	0.32	10.51	2.69	5.25	13.98	0.93	10.19	5.50	0.86
2	1.331/18	0.064	1.84	4.53	12.39	10.49	0.91	9.66	6.09	1.44	0.39	8.89	3.51	6.71	13.15	1.18	8.64	6.92	1.09
3	1.325/13	0.083	2.32	4.82	14.16	8.22	1.19	8.02	9.08	1.88	0.51	7.01	4.42	9.91	10.30	1.54	6.67	10.18	1.42
4	1.314/11	0.088	2.28	4.93	14.70	7.08	1.33	7.20	10.48	2.10	0.54	6.11	4.35	11.38	8.87	1.72	5.72	11.69	1.59
5	1.319/17	0.094	2.38	4.99	14.93	6.94	1.37	7.03	10.77	2.17	0.57	5.87	4.54	11.71	8.70	1.77	5.49	12.04	1.63
6	1.315/9	0.094	2.49	4.93	15.10	6.45	1.39	6.87	11.00	2.20	0.57	5.71	4.75	11.96	8.08	1.79	5.32	12.27	1.66
7	1.323/11	0.109	2.34	5.46	15.97	5.87	1.63	5.55	13.33	2.57	0.67	4.18	4.46	14.45	7.36	2.10	2.73	14.82	1.95
8	1.319/15	0.129	2.09	5.62	16.31	5.19	1.88	5.13	14.29	2.97	0.79	3.53	3.99	15.58	6.50	2.42	3.03	16.00	2.24
9	1.331/10	0.152	1.62	6.59	18.21	4.25	2.26	3.63	18.49	3.57	0.93	1.73	3.09	20.01	5.33	2.92	1.09	20.55	2.70
10	1.357/13	0.230	0.34	7.73	19.94	3.61	3.55	3.62	21.83	5.61	1.40	0.65	0.65	24.26	4.55	4.58	-0.34	25.07	4.24
11	1.490/6	0.278	0.07	9.02	22.83	3.41	4.32	3.24	26.04	6.82	1.70	-0.38	0.13	28.99	4.27	5.57	-1.60	29.97	5.15

第 j 种阴离子的电荷数和浓度, n 为阴离子的种类数。由于盐卤中主要含 Li^+ , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Cl^- 和 B_2O_3 , 把这些组份的相应值代入(6)式, 可得

$$\frac{W_{\text{Li}^+}}{\text{Li}^+} + \frac{W_{\text{Na}^+}}{\text{Na}^+} + \frac{W_{\text{K}^+}}{\text{K}^+} + 2 \frac{W_{\text{Mg}^{2+}}}{\text{Mg}^{2+}} - \frac{W_{\text{Cl}^-}}{\text{Cl}^-} - 2 \frac{W_{\text{SO}_4^{2-}}}{\text{SO}_4^{2-}} - \frac{2W_{\text{B}_2\text{O}_3}}{\text{B}_2\text{O}_3} = 0 \quad (7)$$

式中 W_{Li^+} , W_{Na^+} , \dots , $W_{\text{B}_2\text{O}_3}$ 分别代表盐卤中各相应组分的含量; Li^+ , Na^+ , \dots , B_2O_3 分别表示这些粒子的式量; n 表示硼酸盐中 B_2O_3 的平均接合度。

在进行盐卤分析过程中很少直接测定 Na^+ , 用(7)式进行粒子配对成盐时就会出现两个未知数, 即钠的含量 W_{Na^+} 和硼的平均接合度 n 。当盐卤中 B_2O_3 的平均接合度 n 分别为 1 ($\text{MgO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$), 2 ($\text{MgO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$) 和 3 ($\text{MgO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3$) 时, 可从方程(7)中解出氯化钠的含量。

2. 配对成盐结果

表 3 中列出含硼盐卤加芒硝回溶晒水过程中不同浓缩卤水组成的配对成盐结果。按粒子配对成盐方程(7), 当 $n = 1$ 且卤水中氯化镁达到饱和时, 解出的 NaCl 含量高达 3.24%; 而 $n = 3$ 且卤水中水氯镁石开始析出时的 NaCl 含量为 -2.76%, 这显然都不合理。只有 $n = 2$ 时, 从方程(7)中解出水氯镁石析出时 NaCl 的结果是 -0.38%。这一结果是可以接受的。计算结果与真值之差可认为是由于分析误差引起的。由此可见, 硫酸镁亚型硼酸盐盐湖卤水中硼的分析结果, 可用粒子配对成盐方式表示成四硼酸镁($\text{MgO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$) 的形式。

参 考 文 献

- [1] 曲一华, 谢先德, 钱自强等, 1964。在我国发现的新矿物——章氏硼镁石。地质学报 44(3): 351~356。
- [2] 曲一华, 韩蔚田, 钱自强等, 1965。在我国发现的新矿物——三方硼镁石。地质学报 45(3): 298~305。
- [3] 金作美, 尚显志, 梁式梅, 1980。 Na^+ , K^+ , Mg^{2+} // Cl^- , SO_4^{2-} - H_2O 五元体系 25°C 介稳平衡的研究。化学学报 38(4): 313~320。
- [4] 高世扬, 赵金福, 薛方山, 1983。盐卤硼酸盐化学 II。从含硼浓缩氯化镁卤水中析出的 $\left[1:3:7 \frac{1}{2}\right]$ 六硼酸镁。化学学报 41(3): 217~221。
- [5] 高世扬, 许开芬, 李刚等, 1986。盐卤硼酸盐化学 V。浓缩盐卤在加水稀释过程中硼酸盐的行为。化学学报 44(12): 1229~1233。
- [6] 高世扬, 陈志刚, 冯九宁, 1986。盐卤硼酸盐化学 IV。从浓缩盐卤中析出的新硼酸盐固相。无机化学 2(1): 40~52。
- [7] 高世扬, 李国英, 1982。盐卤硼酸盐化学 I。盐卤在天然蒸发过程中硼酸盐的行为。高等学校化学学报 3(2): 1~8。
- [8] 高世扬, 李秉孝, 1982。青藏高原盐湖硼酸盐矿物。矿物学报 2: 107~112。
- [9] Gmelin handbuch der anorganischen chemie, 1980。Boron-compounds. 1st Supplement volume 1, 204~234. Springer-verlag, Berlin Herdelberg, New York.
- [10] Ingri, N., G. Laderstrom, M. Frydman et al., 1957。Equilibrium studies of polyanion I. Polyborates in NaClO_4 medium. Acta Chem. Scand. 11(6): 1034~1058.
- [11] Kolthoff, J. M., 1957。Study on solution of boric acid. Res. Trav. Chim. Pays. 45: 394.
- [12] Здановский А. В., Е. И. Ляховская, Р. Э. Шленмович, 1954。Справочник по растворимости солевых систем, Том. 1. Госуд. Научнотехни. Изд. Ленинград, 1160~1161.
- [13] Николаев А. В., 1947。Физико-Химическое изучение природных боратов. Изд. АН СССР. 23.

CHEMISTRY OF BORATE IN SALT LAKE BRINE
VIII. THE FORM OF BORATE EXISTING IN CONCENTRATED
BRINE AND ITS EXPRESSION

Gao Shiyang Wang Jianzhong Xia Shuping
(*Qinghai Institute of Salt Lake, Academia Sinica, Xining*)

Shi Qizhen
(*Lanzhou University*)

ABSTRACT

The concentrated brine containing abundant borate and formed during spontaneous evaporation and the form of borate existing in concentrated brine were studied by hydrochloric acid-pH titration. The quantitative calculation of titration after the qualitative explanation of pH titration curve was made. It comes to the conclusion that the borate existing in the brine is in comprehensive statistic form of tetraborate $B_4O_7(OH)_4^{2-}$.

During spontaneous evaporation of brine the mirabilite is dissolved in general, the borate does not precipitate as solid phase. The composition of each concentrated brine is measured and the calculation of salt-formation is made by species paired equation. Based on the calculation results mentioned above, it may be considered that the form of borate existing in salt lake brine can be expressed as a comprehensive statistical form of tetraborate, such as $MgO \cdot 2B_2O_3$.