

硼酸盐水溶液化学

李 武 李 军 李 冰 高世杨 夏树屏

(中国科学院盐湖研究所, 西宁, 青海, 810008)

摘 要 本文从硼酸盐水溶液中硼氧配阴离子的存在形式, 盐卤硼酸盐化学和现代谱学方法对硼酸盐的研究等方面进行了综述。

关键词 硼酸盐水溶液 硼氧配阴离子 盐卤硼酸盐化学 现代波谱学 综述

1 前言

硼是周期表中第Ⅲ主族中第一个元素,也是广泛分布于自然界中的一种稀散元素。在4000年前的传说中,就有关于将硼砂用于金的焊接的故事^[1]。我国古籍中早就有硼砂药用功能的记述^[2];美国西尔兹盐湖发现以前我国一直是世界上主要硼砂生产和供应国。现代硼化学研究是从十九世纪后半叶开始,本世纪四十年代至七十年代取得重大进展,1976年 Lipscomb 以硼烷结构研究,1979年 Brown 和 Wittig 把硼化合物用于有机合成,分别获得两届诺贝尔化学奖,相继出版了某些有关硼化学的书藉。由于硼化合物的多样性和复杂性,特别是各种硼酸盐之间容易相互转化以及普遍存在的过饱和溶解度现象,加上实验手段的限制,近二十年来人们对硼化学的研究主要集中在元素有机化合物和不含氧的硼化合物合成、表征、结构和性质等方面。在这期间国内外学者在无机硼酸盐方面的工作和发表的文章为数不多,侧重点在固体硼酸盐研究;近年来国内外硼化合物无机材料方兴未艾,促进了高新技术的发展,在超细粉末(纳米级)新材料,非线性光学材料,压电材料,激光材料,晶须材料等多方面具有重要用途,如四硼酸锂是一种优异的非线性光学材料,用于移动通讯中;偏硼酸钡单晶也是一种具有重要意义的非线性光学材料;五硼酸钾是一种激光材料;碳化硼具有高的硬度,是理想的金属切削材料;氮化硼是一种新型陶瓷的基质化合物,正用以发展新型功能陶瓷材料;硼氧铝($9\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ 和 $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$)属于氧化物晶须,具有抗化学腐蚀性,耐酸碱,作为复合材料中的添加增强化合物具有长期稳定性,用途广泛。国内对硼酸盐化学的研究不多。高世扬等人^[3]在对青藏高原新类型硼酸盐盐湖进行资源化学研究过程中,采用常规的经典物理化学方法对盐卤硼酸盐盐湖进行资源化学研究过程中,采用常规的经典物理化学方法对盐卤硼酸盐化学研究取得了一系列新结果。对于水溶液中硼氧配阴离子基团存在形式及其特征的研究,随着实验技术的发展,近年来正在采用比较先进的傅立叶红外(FT-IR)光谱仪,激光拉曼(Raman)光谱仪和核磁共振(NMR)谱仪对硼酸盐固体及其水溶液和某些反应的机理进行研究。下面,我们从硼酸及其盐类在水溶液中的硼氧配阴离子存在形式,盐卤硼酸盐化学和现代波谱学方法对硼酸盐的研究等方面进行综述。

2 水溶液中硼氧配阴离子的存在形式

硼在自然界中无论天然硼酸盐矿物还是天然水,包括高含硼浓缩盐卤中总是以硼氧配阴离子形式存在。由于硼原子核外电子结构,硼在化合物中或者是以硼氧三配位形式,或者是以硼氧四配位形式存在,或者是以这两种硼氧配位形成的不同结合而形成多种多样的更加复杂的硼氧配阴离子,多年来,人们采用多种方法对水溶液中硼氧配阴离子存在形式进行过研究,并取得了对这一问题越来越深入的认识

2.1 最简单的硼氧配阴离子:

偏硼酸钠在饱和硫酸钠水溶液中^[4]和饱和氯化钙水溶液^[5]中冰点降低测定结果表明,它基本上是一个二元电解质。偏硼酸钠含量高达 13% NaBO_2 水溶液的冰点降低并没有与另一个电解质碳酸氢钾水溶液的冰点降低有太大的差别^[6]。因此,有理由认为在这些水溶液中即便存在,也只能是少量的聚合硼氧配阴离子 10mol/L KBO_2 水溶液的 Raman 光谱与 NaBF_4 水溶液 Raman 光谱极为相似,谱线数量和位置表明单硼氧酸根离子是具有四面体配位的硼氧配阴离子。含有 $\text{B}(\text{OH})_4^-$ 四面体离子的 teepelite 矿物($\text{NaB}(\text{OH})_4 \cdot \text{NaCl}$)的红外光谱证实了 Raman 光谱数据。而 Raman 光谱没有出现表明 BO_2^- 或 H_3BO_3 结构存在的谱线。因此可以认为 NaBO_2 和 KBO_2 水溶液中偏硼酸根离子的存在形式是四面体配位的硼氧配阴离子 $\text{B}(\text{OH})_4^-$,该离子是最简单的硼氧配阴离子^[7]。

2.2 多聚硼氧配阴离子

在溶液浓度较低的硼酸或硼酸盐水溶液(低于 0.1mol/L)中基本上是最简单的硼氧配阴离子形式存在。然而,确有证据表明在较高浓度的硼酸或硼酸盐溶液存在着可以估量的多聚硼氧配阴离子,可以认为这些多聚硼氧配阴离子是由游离硼酸粒子与最简单的硼氧配阴离子之间经脱水而形成的。从溶解度,热力学,分布平衡,冰点降低,pH 值及红外光谱数据都可以找到多聚硼氧配阴离子存在的证据。

2.2.1 多聚硼氧配阴离子存在的证据:溶解度数据

把硼砂加到饱和硼酸溶液中,或者将硼酸加入饱和硼砂溶液,以 B_2O_3 百分数表示的溶解度显著增加。钾和锂的硼酸盐^[8]具有相同的行为。溶解度的增加是溶液中聚合硼氧配阴离子存在的证据。由于聚合反应从溶液中把一些与固体处于平衡态的硼酸分子和硼氧酸根离子移走,使更多的硼砂或硼酸得以进一步溶解。随着温度的不同,溶解度曲线在 $\text{Na}_2\text{O}/\text{B}_2\text{O}_3$ 比率为 0.2—0.3 之间达到极值。当 $\text{Na}_2\text{O}/\text{B}_2\text{O}_3$ 比率为 0.7 到 0.8 时还会出现另一个溶解度极值。

在硼酸含量达到饱和, $\text{Na}_2\text{O}/\text{B}_2\text{O}_3$ 摩尔比达到 0.18 的水溶液中,可以估算出的 pH 值小于 7.5。根据方程 $[\text{B}(\text{OH})_4^-]/[\text{B}(\text{OH})_3] = (6 \times 10^{-10})/[\text{H}^+]$ 可知游离单硼酸根离子浓度与游离硼酸浓度之比必然会很小。不考虑活度因素,在这些溶液中的游离硼酸浓度应该等于硼酸在水中的溶解度。因此,这些溶液中超过硼酸溶解度的那部分 B_2O_3 ,就应该是多聚硼氧配阴离子的形式存在。Auerbach^[9]从硼酸在硼砂溶液中的溶解度计算得到聚合硼氧配阴离子在该浓度范围内每个一价负离子中平均包含有 4—5 个硼原子。电导和冰点降低数据表明,在 3% 硼酸水溶液中,可能存在五硼酸盐^[10,11]。

2.2.2 热化学法证实多聚硼氧配阴离子的存在

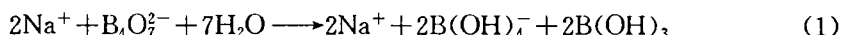
将硼酸加入偏硼酸钠溶液中,热量的增加也表明聚合硼氧配阴离子的存在,这种现象也发生在把硼酸加入 $\text{Na}_2\text{O} \cdot 4\text{B}_2\text{O}_3$ 水溶液中时^[12]。可见,聚合硼氧配阴离子的形成是一个放热反应过程。

2.2.3 多聚硼氧配阴离子存在的分布平衡证据

在假设硼砂完全离解为单硼酸盐和游离硼酸条件下, Mueller 等人^[13]用戊醇法测定了游离硼酸在 1.9%, 3.8% 和 7.85% 硼砂水溶液中的浓度分别为 86.4%, 58.7% 和 32.2%。Soucha^[27]对不同 Na₂O/B₂O₃ 摩尔比溶液进行了分配实验, 用辛醇代替戊醇便于把醇在水中的溶解度引起的对溶液的影响减至最小。他得到的曲线表明的每升含硼砂 9.5g 的溶液中含有 2.5g 游离硼酸, 而每升含 24.8g 硼砂的溶液中却只含 3.4g 游离硼酸。如果没有聚合硼氧配阴离子存在的话, 这些游离硼酸浓度应当分别为 72% 和 42%。该数值比 Mueller 等人所测定的值要小^[13]。其他用异戊醇进行的分配实验已经指出, 在相当于 0.02mol/LH₃BO₃, ~0.1% 的偏硼酸钠, 硼砂和五硼酸钠溶液中, 只有少量的硼酸根离子是以聚合硼氧配阴离子形式存在。

2.2.4 多聚硼氧配阴离子存在的冰点降低证据

硼砂溶液的冰点降低数据外推至无限稀释时的结果表明, 每个 Na⁺ 相应地存在 3 个粒子^[4,12], 说明在稀溶液中硼砂大部分按下式离解为单硼酸根离子和游离硼酸粒子:

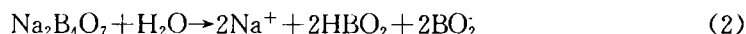


然而, 在 3.8% 硼砂溶液中的冰点降低数据指出每一个 Na⁺ 相应于存在 1.8 个粒子, 这与相同浓度氯化钠溶液中的情况相同。Kahlenberg 等人^[14]认为含 1mol H₃BO₃ 和 1molBO₂⁻ 的一价离子占主导地位。该数据也可以很好地解释为, 形成含有离子数目较大的复合物数量甚少。在较高浓度时, K₂B₄O₇ 冰点降低数据接近于 Na₂SO₄, K₂SO₄ 和 K₂CO₃ 的冰点降低数据。在 0.5mol/LK₂B₄O₇ 溶液中每摩尔的表现粒子数为 2.19, 与 K₂SO₃ 的 2.25 进行比较后认为, 在该浓度下或许存在 B₄O₇²⁻ 配阴离子^[12]。

将五硼酸盐溶液的冰点降低数据外推到浓度为零时的结果批出, 每个 Na⁺ 相应地存在 6 个粒子。因此, 在稀水溶液中五硼酸根离子必定是大部分离解并形成一个偏硼酸根离子和四个未离解的硼酸粒子。随着浓度的增加, 每个 Na⁺ 的表现粒子数减少, 在 0.3mol/L 时约为 3, 这比相同浓度二元电解质的数值明显地高。Menzel^[12]把这一结果解释为, 在该浓度条件下有大约一半的一价五硼酸根离子离解为二价四硼酸根离子和游离硼酸。Souchay^[15]给出了具有相同总硼含量的在 B(OH)₃ 和 B(OH)₄⁻ 之间一系列溶液的冰点降低曲线。这些曲线表明在 B(OH)₃ 和 NaBO₂ 溶液中对于每个硼原子的硼粒子数为 1, 但在它们的混和溶液中却小于 1。这些曲线中的极小值出现在 Na₂O/B₂O₃ 摩尔比等于 0.4 的地方, 相当于在每升含 9g B₂O₃ 的溶液中, 每个硼原子相应地存在 0.7 个粒子。因此, 在该摩尔比值条件下聚合反应出现在极大值处, 相当于 Carpeni 的等氢点^[22]。

2.2.5 多聚硼氧配阴离子存在的 pH 实验证据

碱金属硼酸盐溶液的一个最重要特点是 pH 值随浓度的变化而变化。在这方面, 硼酸盐与其他缓冲溶液有所不同。正是因为这种行为, 不能利用硼酸的离解常数, 根据它们的组成来计算硼酸盐溶液的 pH 值。已经发表了在不同温度时的硼砂和氯化钠溶液^[17,18], 一系列硼砂-碳酸钠稀溶液^[16], 硼砂和偏硼酸钠溶液^[19]的 pH 值。硼砂 (Na₂O/B₂O₃ 摩尔比为 0.5) 是一个极好的缓冲溶液, 其行为正象是被认为的那样, 即溶液完全离解为游离硼酸和等浓度的单硼酸根离子, 两者被水合为 B(OH)₃ 和 B(OH)₄⁻, 可写成 HBO₂ 和 BO₂⁻:

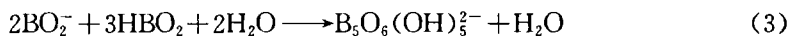


从表达式 $[\text{H}^+] = K_a [\text{HBO}_2] / [\text{BO}_2^-]$ 人们预期硼砂溶液中 H⁺ 浓度近乎是个常数, 而且, 接近于硼酸在稀溶液中的离解常数。已经证实这种预期是正确的 (在 20℃ 时 pH=9.26)。然而, 假如碱金属硼酸盐溶液的 pH 值偏离 9.0 较远的话 (Na₂O/B₂O₃ 摩尔比约为 0.4), 溶液 pH 值将

明显地随着浓度而变化。酸性更强的溶液将随浓度增加酸性更强,碱性更强的溶液随浓度的增加碱性增加。Kolthoff 等人^[20]在研究 $\text{Na}_2\text{O}_3/\text{B}_2\text{O}_3$ 摩尔比为 0.085, 0.5 和 0.8 的溶液在 18℃ 时,摩尔比为 0.11, 0.5 和 0.8 时的溶液在 60℃ 及不同浓度下的 pH 值时,注意到了这种行为。这些作者认为多聚硼氧配阴离子的形成可以定性地解释观察到的 pH 值随浓度的变化。他们还指出,如果多聚硼氧酸盐离解为单硼酸根离子和硼酸的过程随温度升高而增加的话,硼砂溶液的 pH 值将同希望的那样。例如 0.05M 硼砂溶液在 18℃ 时稀释,由于复合离子的离解而变得碱性稍弱,在 60℃ 时稀释,由于单硼酸根离子活度系数的增加,碱性有微小的增加^[21]。

当硼酸溶液稀释时,各种离子瞬间就达到新的平衡,其中多聚硼氧配阴离子大部分离解为硼酸 $\text{B}(\text{OH})_3$ 和单硼酸根离子 $\text{B}(\text{OH})_4^-$ 。这些粒子可简写为 HBO_2 和 BO_2^- 。如果离解产生的硼酸和偏硼酸根离子的比率小于起始溶液中的 $[\text{HBO}_2]/[\text{BO}_2^-]$ 比率,稀释的结果将降低该比率,从而增加 pH 值。另一方面,如果起始溶液中的 $[\text{HBO}_2]/[\text{BO}_2^-]$ 比率小于多聚硼氧酸根离解而形成的比率,稀释结果将增大该比率,从而导致 pH 值的下降。因此,在 pH 值不依赖于浓度的溶液中存在 $[\text{HBO}_2]/[\text{BO}_2^-]$ 或 $\text{Na}_2\text{O}/\text{B}_2\text{O}_3$ 确定的比值。在这些条件下形成多聚硼氧配阴离子的平均组成。因此,就含有这种比率的 HBO_2 和 BO_2^- 。

Carpeni 在进行不同浓度硼酸的滴定实验时发现这种组成,并把它称为等氢离子点^[22,23]。在用氢氧化钾滴定硼酸时^[24],该点出现在 $\text{K}_2\text{O}/\text{B}_2\text{O}_3$ 摩尔比 = 0.405 和 $\text{pH} = 9.00$ 的地点。在有 2mol/L KCl 存在时,该点出现在摩尔比为 0.397, $\text{pH} = 8.74$ 处。在钠的硼氧酸盐体系中,从浓度 0.005 到 0.15mol/L,该点出现在 $\text{Na}_2\text{O}/\text{B}_2\text{O}_3$ 摩尔比值为 0.41 和 $\text{pH} = 8.91$ 处。因此 $\text{B}(\text{OH})_4^-$ 离子和 $\text{B}(\text{OH})_3$ 分子以接近于 2 : 3 的比率从溶液中移去,并形成多聚硼氧配阴离子。如果形成简单的多聚硼氧酸盐化合物的话, $\text{Na}_2\text{O}/\text{B}_2\text{O}_3$ 的摩尔比将是 0.4。这将在溶液中进行离解并形成二价五硼氧酸根离子,Carpeni^[22]得出结论认为这种多聚硼氧配阴离子是硼氧酸盐溶液中形成的唯一离子:



晶化体合物 $2\text{K}_2\text{O} \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 和 $2\text{Na}_2\text{O} \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 中很可能就含有二价五硼氧酸根离子。然而,这些化合物的存在并不能确实地表明这些离子在溶液中的存在。

Carpeni^[24] 和 Souchay^[25,26,27] 发表了他们关于等氢离子点各自解释的几篇论文。Souchay^[26] 认为,除了单硼酸根离子和硼酸之外, B_5O_8^- 和 $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$ 也可能存在于溶液中,而不仅是 Carpeni 所认为的只有二价五硼氧酸根离子。Bye^[28] 通过理论研究得出结论,等氢离子点的存在表明,该点可能有两组离子占主导地位,每组离子只是在它们的聚合度方面有微小的差别。他还认为在等氢离子点聚合硼氧配阴离子达到极大值。Carpeni 等人^[29] 采用假设溶液中 HBO_2 , HB_2O_4^- 和 B_5O_8^- 处于平衡的情况下解释了 pH 值的变化,Lefevre^[30] 通过对 pH 值的研究认为,水溶液中存在 HB_2O_4^- , $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$, HB_3O_7^- 和 B_5O_8^- 硼氧配阴离子。

Ingri 等人^[31] 回顾了硼酸盐结构和硼酸盐溶液固有性质方面的早期工作,用氢氧化钠在 3mol/L 氯化钠溶液中对硼酸(高达 0.6mol/L 浓度)进行 pH 滴定,获得一系列与 Careni 所得相似的曲线。在假定只存在两个含有 2, 3 或 4 个硼原子的聚合离子,而且电荷为 -1 或 -2 的前提下,对这些数据进行数学拟合后确信,在总硼浓度比 0.025mol/L (约 0.1% B_2O_3) 更稀的溶液中存在的粒子实际上只有 $\text{B}(\text{OH})_3$ 和 $\text{B}(\text{OH})_4^-$, 在大约 0.025mol/L 和 0.6mol/L (0.1~2.1% B_2O_3) 之间的溶液中,他们的实验数据与 Carpeni 关于溶液中只有一种聚合硼氧配阴离子即水合 $\text{HB}_5\text{O}_8^{2-}$ 离子的假设不相符合,却很好地支持酸性溶液中硼酸和一种一价三硼氧配阴离子居主导地位的设想。若 $\text{Na}_2\text{O}/\text{B}_2\text{O}_3$ 摩尔比近于 0.4 (pH 约为 8.8) 时,溶液中主要存在的

离子是一价和二价的三硼氧配阴离子和一种二价的四硼氧配离子^[32]。在碱性更大的溶液中,二价四硼氧配阴离子和单硼酸根离子占优势^[33]。在总硼浓度为 1.4—2.1% B_2O_3 的较高浓度时,每个硼原子的电荷数近于 0.1 的范围内,实验数据可以通过假设存在五硼氧配阴离子而得到最好解释^[34]。也存在某些例外,在有其它离子存在下也可以得到相同的结果。溶液中这些多聚硼氧配阴离子结构与水合硼酸盐晶体中的多聚硼氧配阴离子的结构极为相似。三硼氧配阴离子可能具有环状结构,而另一种离子 $[B_3O_3(OH)_5]^{2-}$,已经在矿物 $2CaO \cdot 3B_2O_3 \cdot 7H_2O$ 中找到,也具有环状结构。 $[B_3O_3(OH)_4]^-$ 离子可能存在于 $CaO \cdot 3B_2O_3 \cdot 5H_2O$ 中,溶液中的四硼氧配阴离子可能具有 $B_4O_5(OH)_4^{2-}$ 的结构形式。而五硼氧配阴离子可能具有在五硼酸钾中找到的具有双环结构的 $[B_5O_8(OH)_4]^-$ 离子。

Ingri^[32]发表了他在在这方面工作的综述,包括这些聚合硼氧配阴离子的平衡形成常数表和含有 13.93g B_2O_3 /升溶液的一张图,该图绘出了不同硼氧配阴离子之间的分布与 pH 关系。

2.2.6 多聚硼氧配阴离子的其他证据

在较宽 pH 范围内的钠硼酸盐溶液红外光谱研究指出,在 0.25mol/L H_3BO_3 的溶液中多聚硼氧配阴离子的极大浓度接近于 15%,出现在 pH 约为 9 处^[35]。

Lourijsen—Teyssedre^[36]用冰点降低法,pH 滴定并测定酸和辛醇之间硼酸的分配,对硼酸盐溶液进行研究得出结论认为,存在 $B_5O_8^-$ 和 $B_4O_7^{2-}$ 多聚硼氧配阴离子。

离子交换研究与上述结果相吻合,同时也支持 $HB_5O_8^-$ 或 $HB_4O_7^-$ 离子的存在。通过测定每一个当量树脂所吸附 B 和 Cl 的量,可以鉴别存在离子的形式^[37]。电导法,冰点降低法和分布系数测定法对不同金属硼酸盐溶液的研究指出,在不同阳离子存在时存在不同硼氧配阴离子^[11,33,39,40]。Thygesen^[41]从电导数据得出硼酸盐溶液中存在的聚合离子是 $B_4O_7^{2-}$ 和 $HB_4O_7^-$ 的结论。对硼酸和碱金属硼酸盐在水溶液中的高温电导和硼挥发性进行研究,推演出硼在这些高温水溶液中不同粒子之间的分布^[42]。

pH 测定结果指出,在稀释过程中聚合硼酸根离子可以迅速解聚,半衰期小于 10 秒^[43],氧同位素的研究指出变化过程在几分钟内或 4 小时内即可以完成^[44,45],核磁共振^[46]表明该交换反应太快以至于无法进行检测,因此水溶液中各种硼氧配阴离子之间很快就会达到平衡。

3 盐卤硼酸盐化学

针对青藏高原上发现的新类型(硫酸镁亚型)硼酸盐盐湖中多种硼酸盐,尤其是各种硼酸镁水合盐的形成和转化,以及含硼复杂盐卤的综合利用,高世扬领导的课题组对“盐卤硼酸盐化学”进行了系列研究,采用常规物理化学研究方法,对蒸发浓缩析盐过程中硼酸盐的行为,高含硼浓缩盐卤中硼酸盐存在形式,硼酸镁动态极限溶解度,含硼浓缩盐卤加水稀释过程中硼酸盐的行为,在模拟合成硼酸镁浓盐溶液结晶动力学研究基础上首次构制出盐水体系热力学非平衡态相图。从宏观热力学角度对高含硼浓盐溶液中硼氧配阴离子的存在形式,存在条件及其相互转变机制提出了某些推测性的解释,为深入开展溶液硼酸盐化学奠定了基础。

3.1 盐卤蒸发浓缩过程中硼酸镁盐的过饱和和溶解度现象

高世扬等人^[47]在进行大柴旦盐湖夏季组成卤水和冬季组成卤水天然蒸发过程中,根据卤水浓缩倍数与硼的浓缩倍数的一致性,得出结论认为,盐卤在蒸发浓缩过程中硼酸盐一般并不以固体盐形式析出,而是赋存于浓缩卤水中,得到了含 3.79% $MgO \cdot 2B_2O_3$ (比平衡溶解度高 3 倍多)的 $MgCl_2$ 饱和卤水。接着,他们采用加芒硝回溶蒸发的方式测定硼酸镁动态极限溶

解度为 7.36~7.50% MgB_4O_7 ^[48]。刘子琴等人在进行小柴旦盐湖卤水 25℃等温蒸发过程中得到浓缩盐卤中最高硼含量达 7.06% B_2O_3 ^[49]。这些高含硼浓缩卤水在室温密封静置过程中需要 3 年以上才能与析出硼酸盐固体呈平衡^[50]，这时的平衡液相组成为：0.97% Li^+ ，0.77% $(\text{Na}^+ + \text{K}^+)$ ，6.44% Mg^{2+} ，0.83% B_2O_3 ，2.48% SO_4^{2-} 和 19.86% Cl^- 。可见天然盐卤在动态蒸发过程中硼酸镁确实存在过饱和和溶解度现象，最大过饱和度达 9 倍以上，要比硫酸镁引起的过饱和度大得多。

3.2 浓缩盐卤中硼酸盐的存在形式和共结硼酸盐的相组成

高世扬等人^[51]根据盐卤在蒸发浓缩析盐过程中，硼酸镁一般地并不结晶析出的情况下，对不同浓缩卤水中的 K^+ ， Mg^{2+} ， Cl^- ， SO_4^{2-} 和 B_2O_3 进行粒子配对成盐的处理。结果认为，浓缩卤水中的硼酸盐最可能是以“四硼酸盐”的综合统计形式存在。与些同时，采用高含硼浓缩盐卤的盐酸—pH 滴定。在对异乎寻常的滴定曲线进行定性解释的基础上，认为 pH 滴定曲线上的极小值 pH=3.00 对应于四硼酸镁在该滴定液中的平衡离解酸度。在继续酸化时溶液 pH 反而减小并达到一个恒定值 pH=2.90，被认为是与析出固体硼酸呈平衡，也就是硼酸在该溶液中的平衡离解酸度。定量计算结果再次证实上述结论是合理的。应当指出，上述结论都是从表观结果推论而得出的，只具有综合统计的含义。可以认为，溶液中除了存在四硼氧配阴离子 $\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_2^-$ 之外，并不排除其它硼氧配阴离子的存在，但其存在量需满足 $\text{B}_2\text{O}_3/\text{MgO}=2$ 这一表观结果。

对高含硼浓缩卤水中析出的硼酸盐固相的研究结果表明，存在两种水合硼酸盐：七水合六硼酸镁($\text{MgO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)和硼酸镁与氯化镁的高水合复盐($2\text{MgO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$)，后者是首次确定的新化合物^[50]，是 Valyashko 已经得到但并没有弄清楚的一种硼酸盐复盐。

3.3 硼酸盐的稀释成盐实验

从物理化学盐水体相平衡的角度，可以把盐湖中的成盐作用概括为：正温度成盐（溶解度温度系数为负值的盐份），负温度成盐（溶解度温度系数为正值的盐份）和正浓度成盐（减少介质水量使盐份浓度增加）。按照经典热力学的观点，负浓度（加水稀释）不可能成盐。高世扬等人对不同含硼浓缩卤水进行加水稀释过程中，观察到加水稀释过程溶液 pH 值随着稀释度增加而明显变化，可以加速硼酸镁盐结晶析出；不同稀释卤水在室温放置过程中，无论是同一稀释卤水在不同放置时间内，还是不同稀释卤水在相同放置时间内，都可以结晶析出不同的硼酸镁水合物。在使用含 4.28% MgB_4O_7 和 30.70% MgCl_2 浓缩卤水进行加水稀释，室温放置过程中，得到 4 种不同的硼酸镁水合盐： $\text{MgO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ， $2\text{MgO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ ， $\text{MgO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 和多水硼镁石($2\text{MgO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 15\text{H}_2\text{O} \cdot$)^[52]；在进行含 1.87% MgB_4O_7 和 27.71% MgCl_2 浓缩卤水稀释实验中，却只得到两种水合硼酸镁盐： $\text{MgO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 和多水硼镁石^[53]。值得指出的是经适度稀释，室温放置 3 年之后，得到没有析出任何硼酸盐固相的相当稳定的硼酸盐溶液，原因至今不解。

3.4 $\text{MgO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{MgCl}_2-\text{H}_2\text{O}$ 体系 20℃热力学非平衡态相图

高世扬等采用动力学方法对 $\text{MgO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3-\text{MgCl}_2-\text{H}_2\text{O}$ 浓盐溶液中硼酸镁过饱和区内的液固相关系进行研究，根据结晶动力学曲线上明显出现的两个过程和析出固体的物相鉴定结果，第一阶段析出的是 $\text{MgO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ，第二阶段析出的是 $2\text{MgO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ ，认为这是盐水溶液结晶过程中罕见的复合动力学过程，为溶液硼氧配阴离子是以多粒子共存提供了常规物理化学证据；在对体系 $\text{MgO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3-\text{MgCl}_2-\text{H}_2\text{O}$ 浓盐溶液结晶动力学

研究中也发现存在不同水合六硼酸镁盐的复合结晶动力学过程。在 $\text{MgO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{MgCl}_2-\text{H}_2\text{O}$ 浓盐溶液结晶过程中只析出一种水合硼酸镁复盐,结晶动力学曲线是最简单 $C-t$ 曲线;同时给出结晶反应机理。根据不同 $\text{MgO}/\text{B}_2\text{O}_3$ 摩尔比在 28% $\text{MgCl}_2-\text{H}_2\text{O}$ 中合成的过饱和溶液在 20℃ 时的结晶路线,首次构制成 $\text{MgO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{MgCl}_2-\text{H}_2\text{O}$ 体系 20℃ 热力学非平衡态相图,该相图中出现 $\text{MgO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{MgO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 7.5\text{H}_2\text{O}$, $2\text{MgO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$, H_3BO_3 , $5\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 和 $3\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 六个固相区^[54]。与文献报导该体系 30℃ 热力学平衡溶解度相图之间存在明显的差别^[55]。

3.5 $2\text{MgO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ 复盐溶解和转化动力学

高世扬等对硼酸镁水合复盐 $2\text{MgO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ 在 10~50℃ 水中的溶解过程进行研究,从 $C-t$ 动力学曲线和溶解过程的中间产物和最终产物的物相鉴定结果认为,该复盐在水中的溶解存在三个明显的过程:第一阶段是复盐各组分同步溶解过程,第二阶段是达到溶解平衡的过程;第三阶段则是溶液中硼酸镁转化形成并结晶析出多水硼镁石的结晶阶段^[56]。进行该复盐在 60~80℃ 水中的溶解转化实验时发现,在 63℃ 以上转化形成的结晶固相不再是多水硼镁石,而是柱硼镁石($\text{MgO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)^[57],上述实验结果又一次为高含硼浓缩盐卤中的硼氧配阴离子是以多粒子形式存在提供了实验证据。

4 IR 和 Raman 光谱在硼酸盐化学研究中的应用

IR 和 Raman 光谱是相互补充的两项光谱技术。它们根据不同的物理机制提供分子内部结构基团振动的信息。红外光谱研究吸收和透射与分子中结构基团的振动关系,而拉曼光谱研究可见入射光中的极小部分与分子结构的关系。

40 年代中期商用 IR 光谱仪出现以来,IR 光谱研究得到很大发展。Lazarev^[53] 认为 IR 光谱是一种不亚于 X 射线相分析的方法,在某些方面,红外光谱可能更好一些。因为它能够确定配阴离子的结构,被用作“鉴定新的化合物,确定络合离子结构,按照晶体结构进行物质分类,研究类质同象关系以及聚合体的相变和定性分析几种晶体混合物的主要方法之一”。Raman 光谱是在 1923 年 Smekal 预言可能存在拉曼效应之后,1928 年 C. V. Raman 发现这种效应并随后以其名字命名后发展起来的。在 30 年代早期到第二次世界大战期间广泛应用于振动光谱研究。由于战争期间和战后红外光谱仪的迅速发展,Raman 光谱因为缺少合适的激发光源而被 IR 光谱迅速取代。60 年代随着激光光源的出现才改变了这种状况,使 Raman 光谱仪得以迅速发展。

由于 H_2O 具有很强的 IR 吸收而 Raman 吸收很弱,因此在研究水溶液结构方面 Raman 光谱更具优越性。激光的出现使得这两种光谱在研究物质结构方面相得益彰。将 FT 转换应用于这两种光谱使它们的性能更优良,计算机的发展使得在记录水溶液 FT-IR 光谱之后进行基底水峰扣除(虽然不是完全的),本来很微弱的 Raman 光谱可进行多次叠加增强,使得这两种手段更加完善。

采用振动光谱,特别是 IR 光谱研究硼酸盐化学已有几十年,早期的工作主要有 Moenke 等^[54~62] 将 IR 光谱用于硼酸盐矿物研究。与此同时,Weir^[63],Valyashko 等人^[64,65] 对水合硼酸盐矿物 IR 光谱进行了研究,收集,整理和分析,从他们的结果来看,硼酸盐的红外光谱有很大变化而且比较复杂,原因是这些物质可以含有许多可能的硼氧配阴离子,为此 Wells^[66],Christ^[67],Edwards 和 Ross^[68],Valyashko^[69] 对所涉及的结构原则进行了讨论并列出了如下规则:

1. 围绕一个硼原子的配位多面体,可以是具平面三角形结构的三配位,也可以是具四面体结构的四配位。

2. 可以由共用顶点的配位多面体或/和三角形构成多核硼氧配阴离子,这些多核硼氧配阴离子可以只含有三或四配位硼或者同时含有这两种配位硼。Christ^[67]把这些硼氧配阴离子描述为“带有低到中等大小负电荷的紧密结合的反应基团”,这些硼氧配阴离子的基本单元是含有硼和氧交替排列的多个原子的圆环结构。

3. 在水合硼酸盐的聚合硼氧配阴离子中,未被共用的氧原子与一个质子相连,以羟基形式而存在。

4. 聚合硼氧配阴离子可以各种脱水方式进行缩聚,实际上,看来它们不是形成无穷的链(这种链交叉相连,或者不是交叉相连),就是形成二聚物,其他的低聚物好象并不存在。用红外光谱研究这些物质,可以揭示出两个十分明确的特征。第一:一些吸收谱带的位置(特别是在伸缩振动范围内),可用以鉴定三配位的硼或四配位的硼。第二:可以确定形成硼的配位多面体氧是否作为羟基的形式存在,或是作为空着的氧而存在。

由于不同作者得到的同一种硼酸盐矿物的 IR 光谱有一定的差别,这些差异的原因又不得而知,Weir^[63]因此得出结论认为用 IR 光谱来识别硼酸盐矿物是不可取的方法。这样的结论似乎过于悲观。但是,不能不承认硼酸盐 IR 光谱的解析至今仍是一大难题。用 IR 光谱研究硼酸盐溶液与硼酸盐矿物基本上是同时进行的。Valyashko 等人^[65,69]研究了在不同 pH 介质,温度,硼浓度和阳离子存在条件下水溶液中的硼酸盐红外光谱,得出如下初步结论:

1. 硼酸及其盐在水溶液中的硼可以平面三角形的配位形式,也可以四面体配位形式与水中的氢氧基团结合存在,具有明显的特征红外谱。

2. 吸收峰的位置与 B—O 键的振动,键长及键性质和阴离子势有关。

3. 通过与固体硼酸盐的 IR 光谱进行对比可望推知未知结构硼氧配阴离子的结构。

4. 硼酸盐溶液的 IR 光谱可随时间而变化。

5. 在 $\text{Me}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$ 体系中随着 $\text{B}_2\text{O}_3:\text{Me}_2\text{O}$ 摩尔比的增加和相应的溶液 pH 值降低,迫使溶液中的四配位硼组分以硼酸盐形式析出(单硼酸盐,四硼酸盐,五硼酸盐,硼酸),而且已经查明高离子势阴离子有利于硼向四面体配位的转化。

Valyashko^[69]还研究了硼砂,硼酸在水溶液中的 IR 光谱,鉴于当时的实验仪器设备远不如现在的精确和快速,得出的结果显然是很初步的。

用 Raman 光谱研究硼酸盐及其水溶液要比 IR 光谱晚得多。主要是因为真正可用的 Raman 光谱是在 60 年代随着激光的出现才发展起来的。Maya^[71],Maeda^[72],Janda 等人^[73]都研究过某些水合硼酸盐固体及其在水溶液中的 Raman 光谱,Janda 等人用硼同位素替代法研究过碱金属四硼酸盐和五硼酸盐的 IR 光谱和 Raman 光谱,第一次给出多聚硼氧配阴离子的对称脉冲振动(symmetric pulse vibration);Dearavjan 等^[74]对五硼酸盐的硼氧配阴离子进行过尝试性的简正振动分析,查福标^[75]研究过在不同温度时水合硼酸盐的 IR 光谱和 Raman 光谱,并用以消除 B—O—H 弯曲振动模式的影响。Degen 和 Newman^[76]记录了几种水合硼酸盐的 Raman 光谱。李军^[77]比较系统地研究了合成单硼酸盐,二硼酸盐,三硼酸盐,四硼酸盐,五硼酸盐和六硼酸盐固体的 FT—IR 光谱和 Raman 光谱,并对多聚硼酸盐中的硼氧配阴离子的振动模式进行了归属。结合文献结果得到以下几点结论:

1. Raman 光谱中, 855cm^{-1} 区内强的 Raman 谱线是 B(4)—O 的对称伸缩振动。

2. 用硼同位素替代法和在不同温度下进行振动光谱的研究,并不能有效地区分 B(3)—O

和 B(4)—O 的对称与反对称伸缩振动, B—O 伸缩振动与 B—O—H 弯曲振动以及 B(3)—O 与 B(4)—O 的弯曲振动。为了更全面而准确地进行多聚硼酸盐中的硼氧配阴离子的归属, 需要进行氧同位素和氢同位素替代的研究, 并小心进行频率测定。

3. 在水合硼酸盐的 Raman 光谱中, 谱带 650—610, 590—540 和 560—530 cm^{-1} 可分别作为三硼酸盐或六硼酸盐中硼氧配阴离子和五硼酸盐中硼氧配阴离子存在的证据。

4. Raman 光谱较之对应的 FT—IR 光谱简单得多, 对水合硼酸盐来说, FT—IR 光谱并不能给出充分的可以解析的表征。

5. 仅用水合硼酸盐的振动光谱来解析未知硼酸盐的结构, 还不能令人信服, 还需要辅以固态 ^{11}B NMR 谱和热分析等手段, 当然最有效的手段仍然是 X 射线单晶衍射分析。

用 Raman 光谱研究硼酸盐的水溶液, 虽然可以比较好地消除水本身的影响(水的 Raman 光谱很弱)。然而, 由于下面的原因使得硼酸盐水溶液 Raman 光谱研究仍然存在困难:

1. 硼酸盐, 除部分碱金属硼酸盐外, 溶解度都比较小。势必造成 Raman 光谱吸收更弱。用 FT—Raman 谱仪进行检测时, 由于水的吸收也会随着硼酸盐的 Raman 吸收的增加而增强, 造成水峰对硼酸盐吸收峰的大面积覆盖。增加了解谱的难度。

2. 硼酸盐在水溶液中与水作用的直接结果是羟基与硼原子相连。虽然与自由状态下的水中羟基有区别, 但这两种吸收之间的相互影响是不容忽视的。既然水合硼酸盐与无水硼酸盐以及不同水合数的硼酸盐的振动都具有明显区别^[73], 那么水溶液中的硼氧配阴离子的振动也就不会简单, 往往还会互相影响。

3. 硼酸盐普遍存在的过饱和和溶解度现象和硼酸盐的非平衡结晶过程等已经显示出, 即便使用相同的阴离子盐配成不同浓度的溶液, 也会导致溶液中存在不同的硼氧配阴离子, 这样即使有固体硼酸盐(何况具有不同水合数的硼酸盐之间的 IR 和 Raman 谱经常还存在较大的区别)的振动光谱作参照, 对溶液中的 Raman 光谱的解析仍然会遇到一定的困难。

因此, 迄今为止, 对硼酸盐水溶液 Raman 光谱研究还停留在为数不多的几种碱金属硼酸盐, 如硼砂, 五硼酸钠和钾盐及硼酸上, 而且得出的结论还时有不同。

5 ^{11}B NMR 及其在硼酸盐溶液化学研究中的应用

自 1946 年 Purcell^[78] 和 Bloch^[79] 领导的两个科研小组在几乎相同的时间内用不同的方法各自独立地发现了在物质一般状态中的核磁共振(NMR)现象以来, 很快就形成了一门新的边缘学科——核磁共振谱学。由于核磁共振信号如谱线的宽度, 谱线的形状, 面积和谱线在频率或磁场刻度上的准确位置, 谱线的精细结构以及弛豫时间 T_1 , T_2 等具有特征性, 这些特征值不仅取决于被测原子核的性质, 而且还决定于被测原子核所处的环境, 也就是取决于原子核所在的那个物质(分子)的性质。所以在分析物质时, 可以不破坏样品而通过核磁共振谱线的特征来确定各种各样分子的结构。正是由于核磁共振谱线的这些优点, 使它迅速发展成为一种有效的现代物理分析方法。傅立叶变换随着快速计算方法的提出^[80] 和计算技术的迅速发展以及 Ernst^[81] 对高分辨傅立叶核磁共振理论问题的研究, 使核磁共振方法的优越性及其发展前景更为人们所注意。随着大功率, 高精度 MNR 谱仪的出现, 使 NMR 波谱技术的应用范围越来越广。

早期利用 NMR 研究硼酸盐溶液化学的有 Onak 等^[46], 他们观察到五硼酸钠在水溶液中有两条 ^{11}B NMR 谱线, 认为是形成四硼氧酸根或五氧硼酸根基团和硼酸及单硼酸根离子的

平衡。1967 年, Momii 等^[82]发表了硼氧酸根及多聚硼氧酸根基团在水溶液中达到平衡时的¹¹B NMR 研究, 通过对观察到的几种硼酸盐溶液 NMR 谱线位置及数量的分析后, 提出了几种硼氧酸根基团在溶液中转换平衡化学方程式和平衡常数; 而 Covington 等^[83]则研究了硼碱比为 1:1 碱金属硼酸盐溶液 NMR 信息, 给出了根据几个假设方程式计算出的硼酸活度系数和硼四极距。其后, Salentine^[84]利用更为先进的 NMR 谱仪对碱金属硼酸盐水溶液中的聚合平衡进行研究, 在变温条件下对不同浓度的几种碱金属硼酸盐溶液的¹¹B NMR 化学位移及谱线相对面积进行了探讨, 并对¹¹B NMR 谱中的各峰进行了归属, 给出了不同浓度下不同转换反应的平衡常数。结合固体硼酸盐的红外和 X 射线粉晶衍射对硼酸盐溶液结构进行了解析, 同时也对先前的结果提出了质疑。近来, Muller 等人^[85]对硼砂和过氧硼砂等无机硼酸盐进行研究, 用¹¹B NMR 谱测定已知结构硼酸盐中三配位硼与四配位硼之间的比值基础上, 对未知硼酸盐的结构进行研究。Ishihara 等人^[86]用¹¹B NMR 谱对水溶液中 B(OH)₃ 和 B(OH)₄⁻ 之间硼的交换动力学进行研究, 提出在这一交换过程中似乎存在具不对称性 B... (OH)... B 桥结构的过渡态。虽然如此, 人们对硼酸盐水溶液中硼氧配阴离子的存在形式及其相互间的转换机制研究仍然还停留在假设的基础上。要达到比较确切的结果, 令人信服的解释, 尚需继续进行系统深入的研究。最近, 人们的重点转向高速旋转¹¹B 固体核磁谱以探索固体硼酸盐的结构, 固体硼酸盐的耦四级矩的计算, 模拟^[87], 硼酸盐中硼氧配阴离子的结构(三配位和四配位硼原子数之比)^[85], 含硼材料的硼化学研究^[88]等方面, 并开始取得明显进展, 对硼酸盐溶液结构的解析将会有一定的帮助。应当指出的是, 硼酸盐不同于其它无机盐, 溶液中硼氧配阴离子的骨架结构往往与固体硼酸盐中的骨架结构有所差别, 随着时间的推移, 由于水溶液中不同硼氧配阴离子之间存在交换反应, 使得¹¹B NMR 峰的位置相对地可能随着时间而发生变化。

参 考 文 献

- [1] Pacific Coast Borax Co., The Story of the Pacific Coast Borax Co., Ward Ritchie Press, Los Angeles, (1951).
- [2] 李时珍:《本草纲目》, 石部(1953), 人民卫生出版社。
- [3] 高世扬主编, 盐湖化学论文集, 第一集. 硼酸盐盐湖化学, 中国科学院盐湖研究所, (1994), 青海. 西宁。
- [4] Doucet, Y., and Rollin, M., Compt. Rend., 226, 1967(1948).
- [5] Maes, S., Compt. Rend., 237, 54(1953).
- [6] Menzel, H., and Schulz, H., Z. Anorg. Allgem. Chem., 251, 167(1943); Chem. Abstr., 37, 5329(1943).
- [7] Edwards, J. O., Morrison, G. C., Ross, V. F., and Schultz, J. W., J. Am. Chem. Soc., 77, 266(1955)
- [8] Reburn, W. T., and Gale, W. A., J. Phys. Chem., 59, 19(1955); Chem. Abstr., 49, 3637(1955).
- [9] Auerbach, F., Z. Anorg. Chem., 37, 353(1903).
- [10] Kesans, A., Vimba, S and Svare, E., Latvijas PSR Zinatnu Akad. Vestis, (1955), No. 7, 127; Chem. Abstr., 50, 14420(1956).
- [11] Svares, E., and Vimba, S. G., J. Gen. Chem, USSR (English Trans.), 27, 23(1957); Chem. Abstr., 52, 15317(1958).
- [12] Menzel, H., Z. Anorg. Allgem. Chem., 164, 22(1927); Chem. Abstr., 21, 3325(1927).
- [13] Mueller, P., and Abegg, R., Z. Physik. Chem., 57, 513(1907); Chem. Abstr., 1, 812(1907).

- [14] Kahlenberg, L. , and Schreiner, O. , *Z. Physik. Chem. (Leipzig)* , 20, 547 (1896).
- [15] Souchay, P. , *Bull. Soc. Chim. France* , 932 (1951); *Chem. Abstr.* , 46, 8937 (1952).
- [16] Kolthoff, I. M. , and Vleeschhouwer, J. J. , *Chem. Weekblad* , 24, 526 (1927); *Chem. Abstr.* , 22, 712 (1928).
- [17] Manov, G. G. , Delollis, N. J. , and Acree, S. F. , *J. Res. Natl. Bur. Std.* , 33, 287 (1944).
- [18] Manov, G. G. , Delollis, N. J. , Lindvall, P. W. , and Acree, S. F. , *J. Res. Natl. Bur. Std.* , 36, 543 (1946).
- [19] Mehta, S. M. and Desai, S. G. , *Current Sci. (India)* , 15, 128 (1946); *Chem. Abstr.* , 40, 5322 (1946).
- [20] Kolthoff, I. M. , and Bosch, W. , *Rec. Trav. Chim.* , 46, 180 (1927); *Chem. Abstr.* , 21, 2087 (1927).
- [21] Kolthoff, I. M. , *Rec. Trav. Chim.* , 45, 501 (1926); *Chem. Abstr.* , 20, 3118 (1926).
- [22] Carpeni, G. , *Compt. Rend.* , 226, 807 (1948).
- [23] Carpeni, G. , *Bull. Soc. Chim. France* , 1010, (1952).
- [24] Carpeni, G. , *Bull. Soc. Chim. France* , 1237, (1955).
- [25] Souchay, P. *Bull. Soc. Chim. France* , 1953, 395; *Chem. Abstr.* , 47, 10969 (1953).
- [26] Souchay, P. , and M. Teyssedre, *Compt. Rend.* , 236, 1965 (1953).
- [27] Souchay, P. , and M. Teyssedre, *Bull. Soc. Chim. France* , 938 (1951); *Chem. Abstr.* , 46, 8937 (1952).
- [28] Bye, J. , *Bull. Soc. Chim. France* , 1075 (1952); 390 (1953).
- [29] Garpeni, G. , and P. Souchay, *J. Chim. Phys.* , 42, 149 (1945); *Chem. Abstr.* , 40, 5982 (1946).
- [30] Lefebvre, J. , *J. Chim. Phys.* , 54, 567 (1957); *Compt. Rend.* , 241, 1037 (1955).
- [31] Ingri, N. , G. Lagerstrom, M. Frydman and L. G. Sillen, *Acta. Chem. Scand.* , 11, 1034 (1957); *Chem. Abstr.* , 52, 14291 (1958).
- [32] Ingri, N. , *Svensk. Kem. Tidskr.* , 75 (4). 199 (1963); Ingri, N. et al. , *Acta, Chem. Scand.* , 11, 1034 (1957).
- [33] Ingri, N. , *Acta Chem. Scand.* , 17, 573 (1963).
- [34] Ingri, N. , *Acta Chem. Scand.* , 16, 439 (1962); *Chem. Abstr.* , 57, 4096 (1962); Ingri, N. , *Acta Chem. Scand.* , 17, 581 (1963).
- [35] Goulden, J. D. S. , *Spectrochim. Acta* , 657 (1959).
- [36] Lourijen—Teyssedre, M. , *Bull. Soc. Chim. France* , 1111 (1955).
- [37] Everest, D. A. , and W. J. Popiel, *J. Chem. Soc.* , 3183 (1956).
- [38] Kesans, A. , Vimba, S. , and Svarcs, E. , *Latvijas PSR Zinatnu Akad. Vestis* , No. 12, 121 (1955); *Chem. Abstr.* , 50, 9918 (1956).
- [39] Shvarts, E. M. , and Vimba, S. , *J. Gen. USSR (English Transl.)* , 27, 23 (1957); *Chem. Abstr.* , 51, 13629 (1957).
- [40] Svarcs, E. , and Ievins, A. , *Latvijas PSR Zinatnu Akad. Vestis* , No. 9, 135 (1956); through *Chem. Abstr.* , 51, 10286 (1957).
- [41] Thygesen, J. E. , *Z. Anorg. Allgem. Chem.* , 237, 101 (1938); *Chem. Abstr.* , 32, 4900 (1938).
- [42] Byrnes, D. E. , Westinghouse Electric Corporation. WCAP — 3713 (Sept. 1962); *Nucl. Sci. Abstr.* , 17, 27813 (1963).
- [43] Edwards, J. O. , *J. Am. Chem. Soc.* , 75, 6151 (1953).
- [44] Winter, E. R. S. , Carlton, M. , and Briscoe, H. V. A. , *J. Chem. Soc.* , 1940, 131; *Chem. Abstr.* , 34, 3570 (1940).
- [45] Hall, N. F. , and Alexander, O. R. , *J. Am. Chem. Soc.* , 62, 3455 (1940).
- [46] Onak, T. P. , H. L. Landesman, R. E. Williams, and I. Shapiro, *J. Phys. Chem.* , 63, 1533 (1959); *Chem. Abstr.* , 54, 6317 (1960).
- [47] 高世扬, 李国英, *高等学校化学学报* , 3(2), 141 (1982).

- [48] 高世扬,符廷进,王建中,无机化学,1,97(1985).
- [49] 陈敬清,刘子琴等,地质评论,32(5),170(1986).
- [50] 高世扬,陈志刚,冯九宁,无机化学,2(1),40(1986).
- [51] 高世扬,王建中,夏树屏,史启祯,海洋与湖沼,20(5),429(1989).
- [52] 高世扬,许开芬,李刚,冯九宁,化学学报,44,1229(1986).
- [53] 高世扬,冯九宁,无机化学学报,8(1),68(1992).
- [54] 高世扬,姚占力,夏树屏,化学学报,52(1),10(1994).
- [55] Багиров, Г., Седельников, Г. С., Реа—заде, Л. Ф., Ж. Неорг. Х., 10, 1918(1965).
- [56] 夏树屏,刘志宏,高世扬,无机化学学报,9(3),279(1993).
- [57] 夏树屏,刘志宏,高世扬,盐湖研究,1(2),28(1993).
- [58] Lazarev A. N(1972), Vibrational Spectra and Structure of Silicates. Consultants Bureau, New York.
- [59] Moenke, H. Mineralspektren (Mineral Spectra). Part I (1962), Part II (1966).
- [60] Moenke, H. Jena Yearbook, 191(1960); 1, 239(1961).
- [61] Achmanova, M. V. Zurnal Strakturnoj chimii 3(1962)28.
- [62] Pljusnina, I. I., Charitonov, J. J., Zurnal Strakturnoj Chmii, 4, 555(1963).
- [63] Weir, C. E., J. Res. of N. B. S., 70A, 153(1966).
- [64] Wlassova, E. V., and Valyashko, M. G., Zh. Neorg. Khim, 11, 1153(1966).
- [65] Valyashko, M. G., and Wlassova, E. V., Jena Rev, 14(1), 3(1969).
- [66] Wells A. F. (1960) Stuctural Inorganic Chemistry, 3rd edn. O. U. P.
- [67] Christ, C. L., Am. Miner., 45, 334(1960).
- [68] Edwards J. O. & Ross V., J. Inorg. Nucl. Chem. 15, 329(1960).
- [69] Valyashko, M. G., Gode G. K., Zurnal Chimii, 5, No. 6(1960).
- [70] Maya, L., Inorg Chem., 15, 2179(1976).
- [71] Maeda, M., J. Inorg. Nucl. Chem., 1979. 41, 1217.
- [72] Janda, R., and Heller, G., Z. Naturforsch., 34B 585(1979).
- [73] Janda, R., and Heller, G., Spectrochim. Acta, 36A. 997(1980).
- [74] Devarajan, V., Grafe, E., and E. Funck, Specturochim. Acta, 32A. 1225(1976).
- [75] 查福标, 博士论文. 中国科学院地球化学研究所. (1991).
- [76] Degen, I. A., and Newman, G. A., Spectrochim. Acta., 49A, 859(1993).
- [77] 李军. 博士论文. 兰州大学化学系, (1994).
- [78] Purcell, E. M., Torrey, H. C., R. V. Pound, Phys. Rev., 69, 37(1946).
- [79] Bloch, F., Hansen, W. W., Mpckrd, Phys. Rev., 69, 127(1946).
- [80] Cooley J. W., Tukey, J. W., Maty. Comput., 19, 297(1965).
- [81] Ernst, R. R., Anderson, W. A., Rev. Sci. Instrum, 37, 93(1966).
- [82] Momii, K. R., and Nachtrieb, N., Inorg Chem., 6(6), 1198(1967).
- [83] Covington, A. K., and Newman, K. E., J. Inorg. Nucl. Chem. Vol. 35, 3275(1973). Pergamon Press in Great Britan.
- [84] Salentine, C. G., Inorg. Chem. 22, 3920(1983).
- [85] Muller, D., and Grimmer, A. R., Z. anorg. allg. Chem., 619, 1262(1993).
- [86] Ishihara, K., Nagasawa, A., Umemoto, K., Ito, H., and Saito, K., Inorg. Chem., 33, 3811(1994).
- [87] Steven F. Dec and Grary E. Mabciel, J. Mag. Res., 87, 153(1990).
- [88] Jihong Ru, Ruren Xu, Qiubin Kan, Yihua Xu and Bogin Xu., J. Mater. Chem., 3(1), 77(1993).

Chemistry of Borate Solutions—a Review

Li Wu Li Jun Li Bin Gao Shiyang Xia Shuping

(*Qinghai Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Sciences, Xining, Qinghai, 810008*)

ABSTRACT

The existing forms of borate anions in borate solutions, the chemistry of borates, and salt lakes, and the modern spectral analysis methods which have been used to study borates were reviewed in this paper.

Keyword borate solutions, borate anions, chemistry of borates and salt lakes, review, spectral analysis.