

用差示 FT-Raman 和¹¹B NMR 光谱学 研究四硼酸锂水溶液的结构

李冰, 李军

(中国科学院青海盐湖研究所西安二部, 陕西 西安 710043)

摘要: 用差示 FT-Raman 和¹¹B NMR 光谱学研究了四硼酸锂过饱和溶液的结构机理, 结果表明硼酸盐过饱和和溶液中存在的粒子有: $\text{B}(\text{OH})_3$ 、 $\text{B}(\text{OH})_4^-$ 、 $\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_4^-$ 、 $\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4^{2-}$ 和 $\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4^-$, 其结构机理类似于四硼酸锂饱和溶液和其他碱金属四硼酸盐溶液的结构机理。

关键词: 四硼酸锂; 过饱和溶液; 结构机理

中图分类号: O645.16

文献标识码: A

文章编号: 1008-858(2001)02-0022-04

镁硼酸盐过饱和水溶液的结构研究表明^[1], 其结构机理同对应的钠硼酸盐水溶液在饱和或不饱和状态下是相似的。在硼酸盐过饱和溶液中存在的主要粒子有: $\text{B}(\text{OH})_3$ 、 $\text{B}(\text{OH})_4^-$ 、 $\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_4^-$ 、 $\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4^{2-}$ 和 $\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4^-$, 结晶的前驱硼酸盐阴离子可能是 $\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_4^-$ 和 $\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4^{2-}$ 。在镁硼酸盐结晶过程中, 存在着复杂的多种硼酸盐阴离子之间的动态平衡。Reburn 和 Gale^[2]发现可以用计算量的 HBO_3 加入到已知浓度的 LiOH 溶液中制备 20%~25% (质量分数) 的过饱和 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$, 这种溶液具有不稳定性, 但可以保持相当长的一段时间不产生沉淀, 最终的沉淀产物是一种 Li_2O 与 B_2O_3 的物质的量比为 1:2, 具有不同水合分子数的混合物。同时他们还发现可以将这些过饱和溶液煮沸来制备 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 。Touboul 等^[3]根据这种方法成功地合成出 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 合成的产物经 X-射线粉末衍射确定其结构为 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_6(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。李军等^[4]也曾合成出具有相同结构和相同化学物理特征的 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 。

1 实验

我们制备了三种不同浓度的过饱和四硼酸锂溶液。所用 H_3BO_3 (G·R·) 为德国 Merck 公司产品, $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (A·R·) 为国产试剂, 水用去离子蒸馏水。将计算量的硼酸、 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和水混合, 放入烧杯中, 在磁力搅拌器上连续搅拌。将溶液过滤分离, 滤液保存在带磨口塞的锥形瓶中。 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 饱和溶液用 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 和纯水配制。分析溶液的化学组成并测量溶液 pH 值。

FT-Raman 光谱使用 Nicolet Raman 910 型光谱仪记录, 使用波长为 1046nm 功率为 1W 的 Nd:YAG 激发线, 波数范围为 $1600 \sim 300 \text{cm}^{-1}$, 待测样品(液样)封装在 Pyrex 玻璃管中, 差示 FT-Raman 光谱可将溶液的 Raman 光谱减去纯水的光谱获得。

我们在频率为 128.3Mhz 的 Bruker DPX-400 型核磁谱仪上进行四硼酸锂水溶液的¹¹B NMR 谱测定, 样品封装在 5mm 的密封管中, 测量 NMR 波谱的

收稿日期: 2000-04-25

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(29771032)

作者简介: 李冰(1968-), 女, 助研, 从事溶液化学及化学热力学研究;

李军(1965-), 男, 研究员, 博士, 主要从事物理无机化学及化学热力学研究。

* 通讯联系人, E-mail: Lijunvi@pub.xaonline.com

溶剂为 D₂O, 以 Et₂ · BF₃ 作外参考, 实验温度 299K。

2 结果和讨论

表 1 列出了化学分析结果和过饱和四硼酸锂溶液的¹¹B NMR 化学位移, 图 1(a) 是¹¹B NMR 谱图, FT-Raman 光谱结果列在表 2 和图 2(a) 中。为比较起见, 图 1(b) 和图 2(b) 给出了 K₂B₄O₇ · 4H₂O 水溶液的¹¹B NMR 和 FT-Raman 光谱图。

表 1 室温下过饱和四硼酸锂溶液的化学分析和¹¹B NMR 谱图

Table 1 Chemical analyses and ¹¹ B NMR spectra of supersaturated aqueous lithium tetraborate solutions at room temperature		
Conc. /mol · dm ⁻³	pH	Chemical Shift/ppm
0.17(satu.)	9.23	11.98, 9.16, 1.28
0.31	9.24	11.98, 9.06, 1.28
0.63	9.19	8.98, 1.28
1.38	9.09	8.89, 1.28

表 2 室温下四硼酸锂过饱和溶液的 FT-Raman 光谱

Table 2 Difference FT-Raman spectra(in cm ⁻¹) of supersaturated aqueous lithium tetraborate solutions at room temperature				
Concentration/mol · dm ⁻³				Assignments
0.17(Satu.)	0.31	0.63	1.38	
		942 _w	942 _w	Ⓕ(OH) ₄ ⁻
876 _s	876 _s	876 _s	877 _m	⓪B(OH) ₃
744 _s	744 _s	746 _s	747 _m	⓪B(OH) ₄ ⁻
612 _w	612 _m	612 _m	612 _m	⓪B ₃ O ₃ (OH) ₄ ⁻
566 _w	566 _m	568 _m	568 _s	⓪B ₄ O ₅ (OH) ₄ ²⁻
		380 _w	380 _w	Ⓕ(OH) ₄ ⁻

w-weak, m-medium, s-strong.

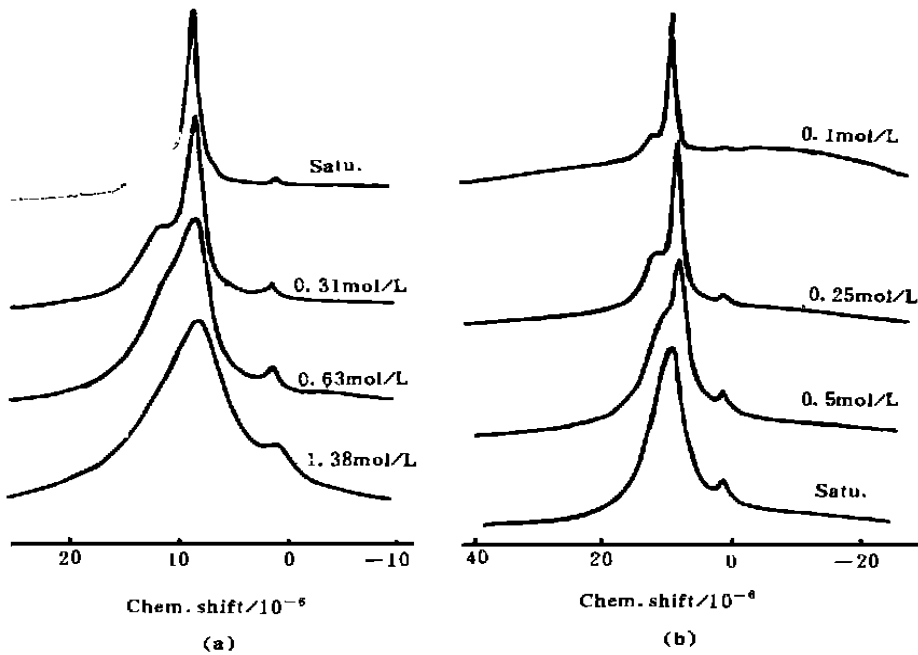


图 1 过饱和四硼酸锂溶液与 K₂B₄O₇ · 4H₂O 的¹¹B NMR 谱图比较

(a) 过饱和四硼酸锂溶液 (b) K₂B₄O₇ · 4H₂O 水溶液

Fig. 1 Comparison of ¹¹B NMR spectra of supersaturated lithium tetraborate solutions with that of aqueous K₂B₄O₇ · 4H₂O solutions

(a) supersaturated lithium tetraborate solutions (b) aqueous K₂B₄O₇ · 4H₂O solutions

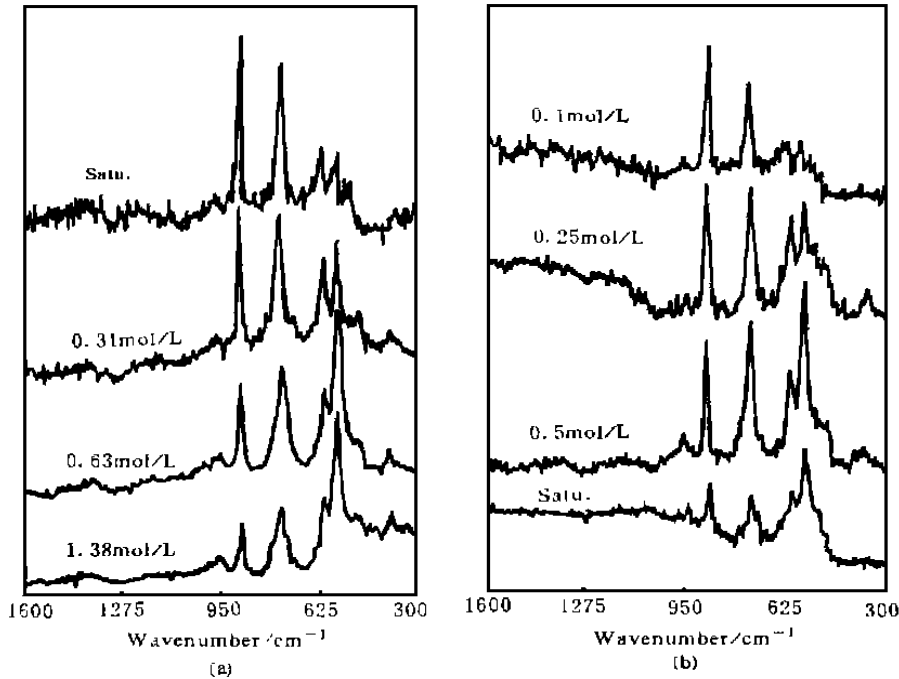
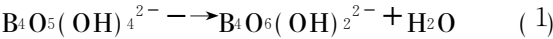


图 2 过饱和四硼酸锂溶液与 $\text{K}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 水溶液的 FT-Raman 光谱比较
(a) 过饱和四硼酸锂溶液 (b) $\text{K}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 水溶液
Fig. 2 Comparison of difference FT-Raman spectra of supersaturated lithium tetraborate solutions with that of aqueous $\text{K}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ solutions
(a) supersaturated lithium tetraborate solutions (b) aqueous $\text{K}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ solutions

基于对水合硼酸盐溶液中存在粒子的研究^[5-13], 四硼酸锂过饱和溶液的结构机理同四硼酸锂饱和溶液是相似的, 同时也类似于 $\text{K}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 饱和与不饱和水溶液的结构机理。硼酸盐饱和和过饱和溶液中存在的粒子有: $\text{B}(\text{OH})_3$ 、 $\text{B}(\text{OH})_4^-$ 、 $\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_4^-$ 、 $\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4^{2-}$ 和 $\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4^-$, B 离子的分布随四硼酸锂浓度的变化而变化, 多聚硼酸盐阴离子随溶液浓度减小而减小。这种变化的趋势也类似于 $\text{K}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 水溶液。阳离子对硼酸盐溶液中离子分布影响很小, 但对溶液中的硼酸盐沉淀和水合程度影响很大。在室温下, 溶液中首先沉淀出的应该是 $\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4^{2-}$ 。超过室温后, $\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4^{2-}$ 失去一分子水变成 $\text{B}_4\text{O}_6(\text{OH})_2^{2-}$ ^[14]:



于是在室温以上四硼酸盐沉淀先驱成为 $\text{B}_4\text{O}_6(\text{OH})_2^{2-}$ 。我们知道^[15] 通常条件下四硼酸钠是以 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 的形式存在的, 其结构为 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$; 在 60°C 时 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 的结构变为 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ^[14]; 而在 80°C 条件下 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 的结构成为 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_6(\text{OH})_2 \cdot$

$3\text{H}_2\text{O}$ ^[14]。然而, Reburn 和 Gale 也未能详细解释四硼酸锂过饱和溶液中的胶凝状物质究竟是什么, 我们将在以后的工作中进一步研究这些问题。

参考文献:

[1] J. Li, B. Li, Zh. J. Niu., Ch. Zh. Xu. [J]. Submitted to Physical Chemistry Chemical Physics.
[2] Reburn W. T., Gale W. A. [J]. J. phys. Chem., 1955, 59: 19.
[3] Louer D., Louer M., Touboul M. [J]. J. Appl. Cryst., 1992, 25: 617.
[4] J. Li, Sh. P. Xia, Sh. Y. Gao. [J]. Spectrochim. Acta., 1995, 51A: 519.
[5] Maya J. [J]. Inorg. Chem., 1976, 15: 2179.
[6] Maeda M., Hirao T., Kotaka M., Kakihana H. [J]. J. Inorg. Nucl. Chem., 1979, 41: 1217.
[7] Janda R., Heller G. [J]. Z. Naturforsch. 1979, 34B: 585.
[8] Momii R. K., Nachtrieb V. H. [J]. Inorg. Chem., 1967, 6: 1189.
[9] Smith H. D., Wiesema R. J. [J]. Inorg. Chem., 1972, 11: 1152.
[10] Covington A. K., Newman K. E. [J]. J. Inorg. Nucl. Chem., 1973, 35: 3257.

- [11] Janda R., Heller G. [J]. Z. Naturforsch., 1979, 34B:1078.
- [12] Salentine G. [J]. Inorg. Chem., 1983, 22:3920.
- [13] Li J., Li B., Niu J. Zh., Xu Ch. Zh. [J]. Submitted to Physical Chemistry Chemical Physics.
- [14] Heller G. [C]. In Topics in Current Chemistry. Springer: Berlin, 1986, Vol. 131. 39-98.
- [15] N. P. Nie, G. W. Campell: In Boron, Metallo-Boron Compounds and Boranes [M]. New York: ed. by R. M. Adams, John Wiley & Sons, Ltd, 1964, 53-231.

Structural Study of Supersaturated Aqueous Lithium Tetraborate Solutions by Difference FT-Raman and ¹¹B NMR Spectroscopy

LI Bing, LI Jun

(Xi'an Branch, Qinghai Institute of Salt Lakes, the Chinese Academy of Sciences, Xi'an 710043, China)

Abstract: Difference FT-Raman and ¹¹B NMR spectra of supersaturated lithium tetraborate solutions were recorded. The spectra shown the presence of boron species $B(OH)_3$, $B(OH)_4^-$, $B_3O_3(OH)_4^-$, $B_4O_5(OH)_4^{2-}$, and $B_5O_6(OH)_4^-$ in supersaturated solutions. Compared with the spectra of saturated lithium tetraborate and other alkali metal tetraborate solutions at saturation or undersaturation, the same structural mechanism exist.

Key words: Lithium tetraborate; Supersaturated solutions; Structural mechanism