

· 学位论文简介 ·

硼酸盐化学——硼酸盐水溶液振动光谱和硼酸盐物理化学

Vibration Spectroscopy of Aqueous Solutions and Physical Chemistry of Borate

“硼酸盐化学——硼酸盐水溶液振动光谱和硼酸盐物理化学”研究为博士学位论文,并获中国科学院“西部之光”博士生经费资助。于 1998 年 7 月至 2000 年 6 月在兰州大学完成和通过答辩。

在无机化学中硼具有独特的化学行为,是典型的无机高分子元素之一。硼化合物具有两种配位键型而使其种类繁多,结构复杂多样。硼酸盐不同于其它的无机盐,具有复杂多变的结构和性质。其水溶液具有多粒子共存,且硼氧阴离子之间存在相互作用。硼酸盐普遍存在过饱和溶解度现象。了解硼酸盐的结构,硼氧配阴离子的存在形式及相互作用机理对成盐地球科学、生命科学、材料科学以及化学学科等具有重要意义。这就使得硼酸盐化学研究极具前沿性,对硼酸盐的研究至今仍然面临诸多困难并富有挑战性。

采用现代波谱学手段可以研究水溶液硼氧配阴离子的形态和相互作用机理。跟踪硼氧配阴离子在过饱和溶液稀释、酸化和结晶过程中的形态分布,反应机理和历程,可以解释硼酸盐过饱和溶液的形成和结晶动力学。对复盐来说,溶解过程存在组分不同步溶解,容易导致新化合物的形成。

采用振动光谱对硼酸盐过饱和溶液进行研究,是了解水溶液中硼氧配阴离子结构的好方法和途径。该论文创造性地采用硼酸盐过饱和溶液作为研究介质,使用差示红外光谱仪记录了硼酸盐过饱和水溶液及其稀释、酸化、结晶过程中硼氧配阴离子振动光谱的变化。结果表明,硼酸盐过饱和水溶液中存在多种多聚硼氧配阴离子。硼氧配阴离子的存在形式及值范围和较宽的 B_2O_3 浓度范围;溶液中含硼浓度高和阳离子浓度大,有利于高聚硼氧配阴离子存在。其作用主要受水溶液 pH 含量和阳离子浓度的影响。多聚硼氧配阴离子存在于较高的 pH

中,否则有利于简单硼氧配阴离子的存在;溶液 pH 值高,有利于硼氧配阴离子的稳定存在, pH 值降低则加速硼氧配阴离子的解聚。红外和拉曼光谱表明溶液中发生硼氧配阴离子的相互作用,在 $800\sim 1000\text{cm}^{-1}$ 波数范围内存在硼氧配阴离子的特征峰。在记录水溶液样品 FT-IR 光谱的同时采用扣除纯水本底光谱值的方式,首次得到硼酸盐水溶液中硼氧配阴离子振动光谱,其特征频率见表 1。

表 1 硼酸盐水溶液中硼氧配阴离子振动光谱频率
Table 1 Vibrations bands of polyborate anions in aqueous solution

Bands (cm^{-1})	Assignment
1700~ 1600(IR)	H- O- H bending
1450~ 1300(IR)	Asym metric stretching of B_3O_3-O
1300~ 1150(IR)	In- plane bending of B- O- H
1150~ 1000(IR)	Asym metric stretching of B_4O_4-O
959(IR)	Characteristic of hexaborate anion
928(IR)	Characteristic of Pentaborate anion
844(IR)	Characteristic of tetraborate anion
870(IR), 810(IR)	Characteristic of triborate anion
650~ 620(IR), 995(Raman), 605(Raman), 420~ 490(Raman),	Sym metric pulse vibration of triborate anion and hexaborate anion
540~ 520(IR), 915(Raman), 765(Raman), 525(Raman),	Sym metric pulse vibration of pentaborate anion
570~ 540(IR), 700(Raman), 616(Raman), 565(Raman),	Sym metric pulse vibration of tetraborate anion
520~ 510(IR),	Sym metric pulse vibration of $[B(OH)_4]^-$
750~ 760(Raman)	anion
872(Raman)	Sym metric pulse vibration of $B(OH)_3$ anion

合成了 $MgO \cdot 3B_2O_3 \cdot 5H_2O$ 和 $K_2O \cdot CaO \cdot$

4B₂O₃ · 12H₂O 纯化合物。使用量热学方法测定水合

硼酸镁盐 MgO · 3B₂O₃ · 5H₂O 和钾钙硼氧复盐

K₂O · CaO · 4B₂O₃ · 12H₂O 在约 1 mol · dm⁻³ 盐

酸水溶液中的摩尔溶解焓。通过热化学循环计算了

它们的标准生成焓,进而计算吉布斯自由能和标准

摩尔焓。MgO · 3B₂O₃ · 5H₂O 和 K₂O · CaO ·

4B₂O₃ · 12H₂O 的标准生成焓实验值分别为 -

(6063.65 ± 4.85) kJ · mol⁻¹ 和 - (10308.00 ± 6.56)

kJ · mol⁻¹, 应用“基团贡献”法计算出其标准生成焓为 -

6007.00 kJ · mol⁻¹ 和 - 10299.87 kJ · mol⁻¹, 计算值

与实验值吻合的较好,相对偏差分别为 0.93% 和 0.

08%; 其吉布斯自由能 Δ_f C_m⁰ 值分别为 -

5495.64 kJ · mol⁻¹ 和 9210.28 kJ · mol⁻¹; 标准摩尔

焓分别为 353.64 J · K⁻¹ · mol⁻¹ 和 768.79 J · K⁻¹

· mol⁻¹。

K₂O · CaO · 4B₂O₃ · 12H₂O 的结构测定表明,

其结构式为 K₂Ca[B₄O₅(OH)₄]₂ · 8H₂O, 属正交晶

系,空间群 P2₁2₁2₁, 晶胞参数 a = 1.15499(17) nm, b

= 1.24836(17) nm, c = 1.6580(2) nm, α = 90°, β =

90°, γ = 90°。分子体积 V = 2.3906(6) nm³, Z = 4, 密

度 D_c = 1.792 g · cm⁻³, μ = 0.720 mm⁻¹, F(000) =

1320

对 K₂O · CaO · 4B₂O₃ · 12H₂O 在脱水过程和

溶解过程的相转化进行了研究。该复盐在热脱水过

程中, 70 °C 以下并不发生脱水, 80~ 90 °C 之间脱去

1 分子水, 125~ 200 °C 间脱去 1 分子水, 200~ 250 °C

间脱去 1 分子水, 250~ 400 °C 间脱去 1 分子水, 400 °C

时 12 分子水全部脱去。脱水活化能为 176.26 kJ ·

mol⁻¹。K₂O · CaO · 4B₂O₃ · 12H₂O 在水中的溶解

为组分不同步溶解。温度高于 0 °C, pH 小于 9 时, 该

复盐向无定形

形态转化。易溶组分以五硼酸盐 2K₂O · 5B₂O₃ ·

nH₂O 形式进入液相, 难溶组分以 2CaO · 3B₂O₃ ·

13H₂O 形式留在固相中, 残留固相首先以无定形态

存在, 然后转化为晶体。

该论文工作系统, 数据完整, 结论正确。将为合

成、制备、分离新的硼酸盐类化合物开拓新途径, 进

一步揭示溶解过程中硼氧配阴离子的存在形式、转

化产物和机理, 用于探讨在盐湖硼酸盐沉积形成

中的作用。丰富了硼酸盐化学的研究内容, 推动了硼

酸盐化学研究向更深层次的发展。对深入研究水溶

液硼酸盐结构化学, 深入研究盐湖中硼到盐类积

形成的条件、环境和盐湖环境中硼同位素化学及地

球化学均具有重要的理论意义和应用价值。对盐湖

资源的开发利用提供了有用的物理化学数据。

论文完成者: 贾永忠。

论文导师: 高世扬 (中国科学院青海盐湖研究

所, 研究员)。

(整理供稿 宋粤华)