

Rb₂Ca[B₄O₅(OH)₄]₂·8H₂O 溶解及相转化过程的研究

王 奖¹, 朱黎霞¹, 李淑妮², 王 波¹, 夏树屏¹

(1. 中国科学院青海盐湖研究所西安二部, 陕西 西安 710043;
2. 陕西师范大学化学与材料科学学院, 陕西 西安 710062)

摘 要: 利用 IR 光谱和 Raman 光谱等实验手段, 对 25℃ 时 Rb₂Ca[B₄O₅(OH)₄]₂·8H₂O 的溶解及相转化过程进行了初步探索, 结果表明, Rb₂Ca[B₄O₅(OH)₄]₂·8H₂O 溶于水后, 硼在溶液中主要以 B(OH)₃ 和 [B(OH)₄]⁻ 的形式存在, 残留固相由开始的无定形水合三硼酸钙, 最终部分转变为 Ca[B₃O₃(OH)₃]₂·8H₂O 晶体。
关键词: 八水合四硼酸二铷钙; 溶解; 相转化; IR 光谱; Raman 光谱
中图分类号: O642.5 **文献标识码:** A **文章编号:** 1008-858X(2005)01-0025-06

硼酸盐复盐在水溶液中的溶解和相转化行为的研究对探索盐湖中硼元素的分散、迁移、聚集和沉积物成矿机理具有重要作用, 同时也可作为合成水合硼酸盐提供新的方法。氯柱硼镁石 (2MgO·2B₂O₃·MgCl₂·14H₂O)^[1], 钠硼解石 {NaCa[B₅O₆(OH)₆]₂·5H₂O}^[2], 钾钡四硼酸盐 {K₂Ba[B₄O₅(OH)₄]₂·10H₂O}^[3] 和钾钙四硼酸盐 {K₂Ca[B₄O₅(OH)₄]₂·8H₂O}^[4] 等硼酸盐复盐的溶解及相转化过程已有文献报道, 本文对 Rb₂Ca[B₄O₅(OH)₄]₂·8H₂O 的溶解及相转化过程进行了初步探索。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

合成 Rb₂CaB₈O₁₄·12H₂O 样品, 纯度 ≥ 99.9%^[5]。H₂O 为二次蒸馏水, 电导率 < 2.0 μS·cm⁻¹。恒温水槽, 接触温度计控温, 灵敏度 ± 0.1℃。DDS-11A 型电导率仪 (上海雷磁仪器

厂生产), 测量范围: 0~10⁵ μS·cm⁻¹, 基本误差: 第 (1) 量程 (即 0~0.1 μS·cm⁻¹) ≤ 2%, 其余各量程均 ≤ 1.5%, 使用 DJS-1 型铂黑电极, 电极常数用标准 KCl 溶液 (0.01 mol·dm⁻³, 25℃) 测定。901 型离子分析仪 (美国 Orion Research Inc.), 测量范围: pH 0.000~13.999, 相对精密密度 ± 0.001 pH, 每次使用前用标准缓冲溶液校正。Nicolet Almega Dispersive Raman 光谱仪: YAG 二级激光器, 激光波长为 532 nm, 分辨率 ± 2 cm⁻¹, 光栅 2 400 lines/mm, 狭缝宽度 25 μm, 激光能量 80%, 曝光时间 4 s, 曝光次数 8 次。固相样品放在显微镜下, 将光束聚焦在样品表面; 石英玻璃管盛载水溶液样品。PE683 红外光谱仪: 波数范围 4 000~200 cm⁻¹, KBr 压片。

1.2 分析方法

B₂O₃ 含量的测定采用甘露醇法, 用 NaOH 标准溶液滴定; Rb₂O 含量采用四苯硼化钠重量法测定, CaO 含量采用 EDTA 容量法测定, 详细的分析方法参见文献^[6]。

收稿日期: 2004-07-02
基金项目: 国家自然科学基金 (No 2027105) 资助。
作者简介: 王奖 (1978-), 男, 硕士生, 从事硼酸盐化学研究。E-mail: gaoshi@pub.xaonline.com

1.3 实验方法

取 100.0 ml 二次蒸馏水, 25℃ 恒温, 约 200r/min 匀速搅拌, 逐次加入少量样品(研细), 记录溶液电导率随加样量的变化。再依据电导率—加样量变化曲线, 取一定量样品在相同条件下, 进行溶解实验, 并记录电导率及 pH 随时间的变化。选点测定液相 Raman 光谱和相应固相的 IR 光谱及部分 Raman 光谱。同时分析液相的 B₂O₃, Rb₂O 和 CaO 的含量。

2 结果与讨论

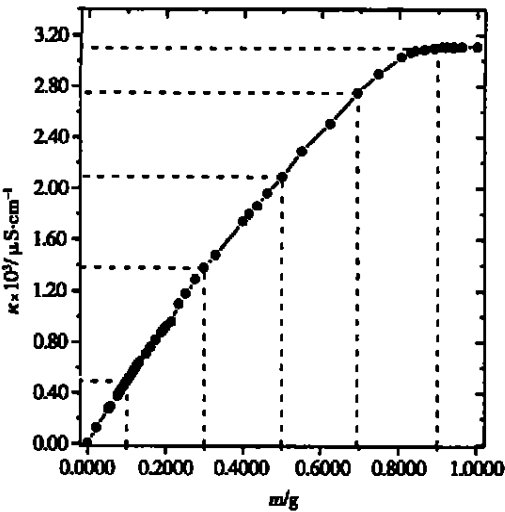


图 1 25℃ 时 Rb₂Ca[B₄O₅(OH)₄]₂ · 8H₂O 溶解过程的电导率—加样量曲线
Fig 1 $\kappa - m$ curve of Rb₂Ca[B₄O₅(OH)₄]₂ · 8H₂O during dissolution at 25℃

2.1 电导率和 pH 值

Rb₂Ca[B₄O₅(OH)₄]₂ · 8H₂O 的溶解度文献中还没有报道, 所以, 我们首先跟踪了 25.0℃ 时水溶液 (100ml) 的电导率随 Rb₂Ca[B₄O₅(OH)₄]₂ · 8H₂O 加入量的变化情况, 如图 1 所示。开始时, 样品可全部溶解, 当加入 0.6940g 样品后, 溶液中有白色不溶物出现, 此后电导率对样品加入量的增大值也明显开始减小。当加入约 0.90g 样品时, 溶液的电导率基本稳定在 $3.11 \times 10^3 \mu S \cdot cm^{-1}$, 继续加入样品后, 也没有发

生明显变化。因此, 根据图 1, 准确称取 (0.9001 ± 0.0001) g 样品, 在相同条件下, 溶于 100.0ml 二次蒸馏水中, 进行溶解实验。

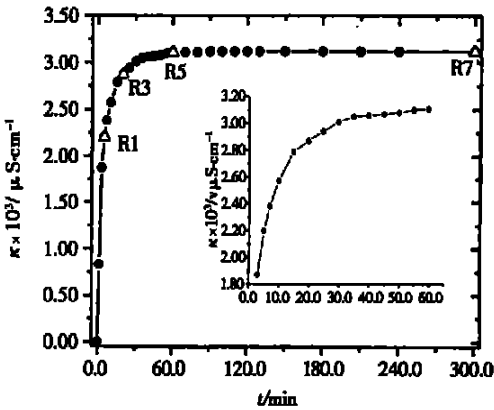


图 2 25℃ 时 Rb₂Ca[B₄O₅(OH)₄]₂ · 8H₂O 溶解过程的电导率—时间曲线
Fig 2 $\kappa - t$ curve of Rb₂Ca[B₄O₅(OH)₄]₂ · 8H₂O during dissolution at 25℃
△ Samples recorded by Raman spectra.

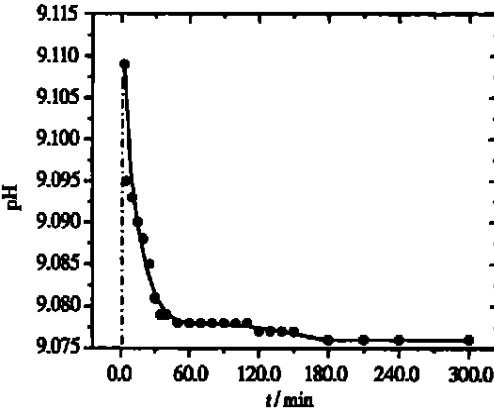


图 3 25℃ 时 Rb₂Ca[B₄O₅(OH)₄]₂ · 8H₂O 溶解过程的 pH—时间曲线
Fig 3 pH— t curve of Rb₂Ca[B₄O₅(OH)₄]₂ · 8H₂O during dissolution at 25℃

图 2 是 Rb₂Ca[B₄O₅(OH)₄]₂ · 8H₂O 溶解过程中溶液电导率随时间的变化曲线。可以看到, 在溶解初期电导率迅速增大, 30min 时达到 $3.01 \times 10^3 \mu S \cdot cm^{-1}$, 之后缓慢增大, 1h 后趋于稳定。图 3 是该过程中 pH 随时间的变化曲线。pH 和电导率随时间的变化趋势, 刚好相反, 开始溶解的前 3min, pH 迅速增大至约 9.11, 随后开始减小, 但在 30min 后开始趋于稳定。

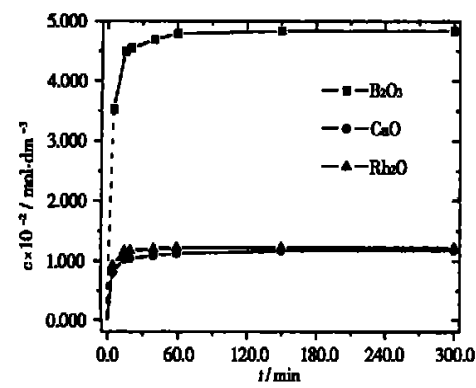


图 4 25℃时 $\text{Rb}_2\text{Ca}[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4]_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 溶解过程的浓度—时间曲线

Fig 4 $c-t$ curve of $\text{Rb}_2\text{Ca}[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4]_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ during dissolution at 25℃

2.2 液相化学分析

表 1 列出 $\text{Rb}_2\text{Ca}[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4]_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 溶解不同时间后液相的化学分析结果。如果 0.9001g 样品完全溶于 100.0ml 二次蒸馏水, 忽略体积的变化, 其摩尔浓度约为 $1.220 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 。可以看到, 在溶解 2.5h 后溶液中 Rb^+ 的摩尔浓度为 $2 \times 1.220 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, 这表明 $\text{Rb}_2\text{Ca}[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4]_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 中 Rb^+ 已经全部溶解, 而 Ca 和 B 则有残留。图 4 给出 $\text{Rb}_2\text{Ca}[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4]_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 溶解不同时间后液相各组分浓度随时间的变化趋势, 与溶液电导率随时间的变化趋势基本一致。溶液中 B_2O_3 和 CaO 对 Rb_2O 的摩尔比在开始溶解的一段时间里并没有达到理想的 4:1:1, 说明在碱性条件下, Ca^{2+} 在溶解的同时就有可能部分转化为难溶于水的硼酸钙盐。

2.3 液相的 Raman 光谱表征

图 5 是 $\text{Rb}_2\text{Ca}[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4]_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 溶解过程中不同时间液相的 Raman 光谱。875 cm^{-1} $\{ \nu_s(\text{B}_{(3)}-\text{O}) \}$ 、795 cm^{-1} $\{ \tau_s(\text{BOH}) \}$ 和 745 cm^{-1} $\{ \nu_s(\text{B}_{(4)}-\text{O}) \}$ 附近 $\text{B}(\text{OH})_3$ 和 $[\text{B}(\text{OH})_4]^-$ 的特征峰^[7-11] 比较明显。564 cm^{-1} $\{ \nu_p[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4]^{2-} \}$ 附近和 650~400 cm^{-1} 间 $[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4]^{2-}$ 和 $[\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_4]^-$ 等多聚硼氧配阴离子

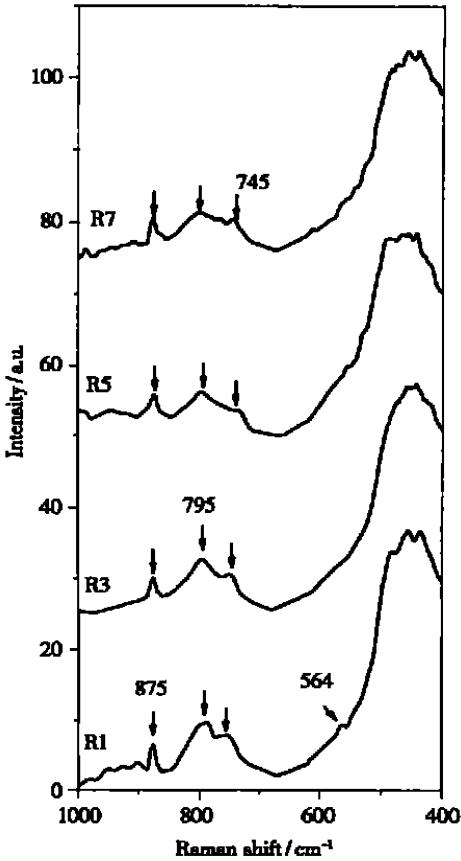


图 5 $\text{Rb}_2\text{Ca}[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4]_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 溶解过程中液相的 Raman 光谱

Fig 5 Raman spectra for the aqueous solution of $\text{Rb}_2\text{Ca}[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4]_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ during dissolution

子的特征峰^[7-11] 则非常弱。由此可见, $\text{Rb}_2\text{Ca}[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4]_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 溶于水后, 硼在溶液中主要以 $\text{B}(\text{OH})_3$ 和 $[\text{B}(\text{OH})_4]^-$ 的形式存在, 溶液中只有少量的多聚硼氧配阴离子。

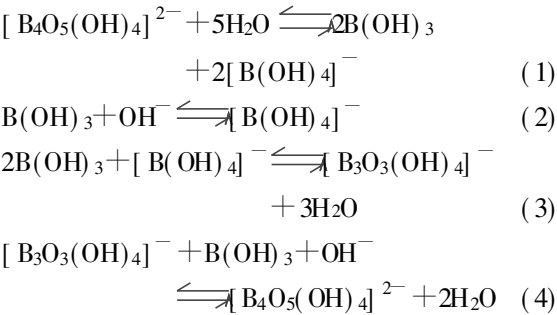
依据 Raman 光谱的观测结果, 可以对溶解过程中 pH 随时间的变化作出如下解释:

$\text{Rb}_2\text{Ca}[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4]_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 溶于水后, 在大量水的作用下 $[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4]^{2-}$ 会迅速解聚为单硼酸盐, 显然在这一过程中 pH 会有所减小。随着溶解过程的进行, 溶解速率逐渐减慢, 溶液中硼浓度逐渐增大, 部分 $\text{B}(\text{OH})_3$ 和 $[\text{B}(\text{OH})_4]^-$ 会发生聚合作用, 与多聚硼氧配阴离子建立平衡态, 这种硼氧配阴离子间的相互作用对 pH 有明显的缓冲作用, 因此, 在溶解作用还未完成时, pH 就趋于平衡了。硼氧配阴离子间的相互作用可以用式 1~4 表示。

表 1 Rb₂Ca[B₄O₅(OH)₄]₂·8H₂O 溶解不同时间的化学分析结果

Table 1 Chemical compositions of the liquid phases and solid phases of Rb₂Ca[B₄O₅(OH)₄]₂·8H₂O during dissolution

Liquid phase						solid phase	
No	t/min	Rb ₂ O	CaO	B ₂ O ₃	B ₂ O ₃ :CaO :Rb ₂ O	No	B ₂ O ₃ :Rb ₂ O :CaO
		/mol°dm ⁻³ × 10 ²	/mol°dm ⁻³ × 10 ²	/mol°dm ⁻³ × 10 ²			
R1	5	0.924	0.801	3.528	3.82:0.87:1.00	S1	3.24:0.71:1.00
R2	15	1.164	1.032	4.500	3.87:0.89:1.00	S2	2.08:0.32:1.00
R3	20	1.176	1.043	4.551	3.87:0.89:1.00	S3	1.93:0.27:1.00
R4	40	1.203	1.090	4.693	3.90:0.91:1.00	S4	1.55:0.17:1.00
R5	60	1.220	1.124	4.793	3.91:0.92:1.00	S5	1.09:0.01:1.00
R6	150	1.220	1.175	4.837	3.95:0.96:1.00	S6	1.31:0.00:1.00
R7	300	1.220	1.177	4.838	3.95:0.96:1.00	S7	1.35:0.00:1.00



2.4 固相表征

用 1.220×10⁻²mol°dm⁻³和 4×1.220×10⁻²mol°dm⁻³分别差减溶解不同时间液相中 Rb₂O、CaO 和 B₂O₃ 的浓度后,可以获得 Rb₂Ca [B₄O₅(OH)₄]₂·8H₂O 溶解不同时间后对应固相中 B₂O₃ 和 Rb₂O 对 CaO 的近似比例,列于表 1 中。可以近似认为在溶解后期残留的固相是水合三硼酸钙盐。我们测定了 Rb₂Ca [B₄O₅(OH)₄]₂·8H₂O 溶解不同时间对应固相的 IR 光谱及部分 Raman 光谱,得到类似的结果。

图 6 给出 Rb₂Ca[B₄O₅(OH)₄]₂·8H₂O 以及这些固相的 IR 光谱。解析如下^[14]:(1) 溶解 5min 后,对应固相的 IR 光谱(S1)与 Rb₂Ca[B₄O₅(OH)₄]₂·8H₂O(S0) 非常相似,说明该固相中仍以 Rb₂Ca[B₄O₅(OH)₄]₂·8H₂O 为主。而在 15min 后则显然逐渐以无定形的硼酸盐为主。(2) 3 600~3 000cm⁻¹是 O-H 的伸缩振动区,1 700~1 600cm⁻¹是水分子中 O-H 的弯曲振动区,在整个过程中,以上二个谱带变化不大。(3) 1 500~400cm⁻¹是硼氧配阴离子的特征振动区。在

S1~S7 的 IR 光谱中 1 500~800cm⁻¹间的谱带逐渐融合为以 1 370cm⁻¹和 1 000cm⁻¹为中心的二个宽谱带,可以分别归属为 B₍₃₎-O 和 B₍₄₎-O 的反对称伸缩振动。[B₄O₅(OH)₄]²⁻ 在 945cm⁻¹和 835cm⁻¹附近的 B₍₃₎-O 和 B₍₄₎-O 对称伸缩振动峰从 S0 到 S3 逐渐减弱,在 S4~S7 中已经观察不到它们的存在,但却在 870cm⁻¹附近出现了一个吸收峰,且在 S6 和 S7 中非常明显,这与水合三硼酸钙/镁的 IR 光谱^[12] 很相似,可将其归属为 B₍₄₎-O 的对称伸缩振动。800~400cm⁻¹的吸收峰强度很弱,没有给出明显的结构信息。

图 7 给出 Rb₂Ca[B₄O₅(OH)₄]₂·8H₂O 溶解 5min(S1)和 60min(S4)后对应固相的 Raman 光谱。在 S1 的 R_{sman} 光谱中 576cm⁻¹(ν_p)和 766cm⁻¹{ν_s(B₍₄₎-O)}和 940cm⁻¹{ν_s(B₍₃₎-O)}处 [B₄O₅(OH)₄]²⁻ 的特征峰^[12,13] 清晰可见。但在 1 085cm⁻¹处的散射峰{ν_{as}(B₍₄₎-O)}在 Rb₂Ca [B₄O₅(OH)₄]₂·8H₂O 的 Raman 光谱^[13] 中是不存在的,显然已经混入了其它硼酸盐。由 S5 的 Raman 光谱{1600cm⁻¹, δ(H-O-H)}可以确定该固相中含结晶水,对硼氧配阴离子的特征,仅可以确定 747cm⁻¹处 B₍₄₎-O 的对称伸缩振动峰。

2.5 水合硼酸钙盐的相转化

将 0.9001g Rb₂Ca[B₄O₅(OH)₄]₂·8H₂O 溶于 100.0 ml 二次蒸馏水(25℃)中,搅拌 5h 后,室

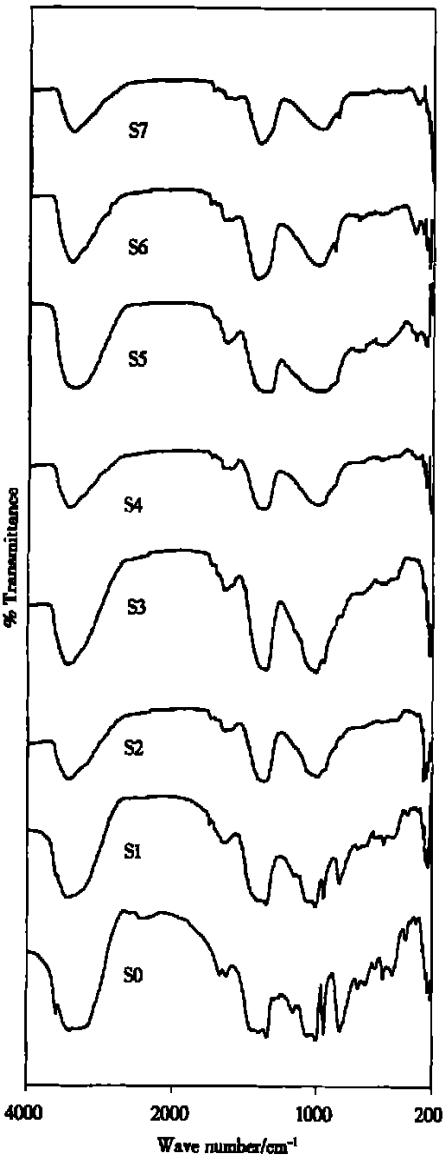


图 6 $\text{Rb}_2\text{Ca}[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4] \cdot 2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 溶解过程中固相的 IR 光谱(S0: $\text{Rb}_2\text{Ca}[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4] \cdot 2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$)

Fig 6 IR spectra for the solid phases of $\text{Rb}_2\text{Ca}[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4] \cdot 2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ during dissolution

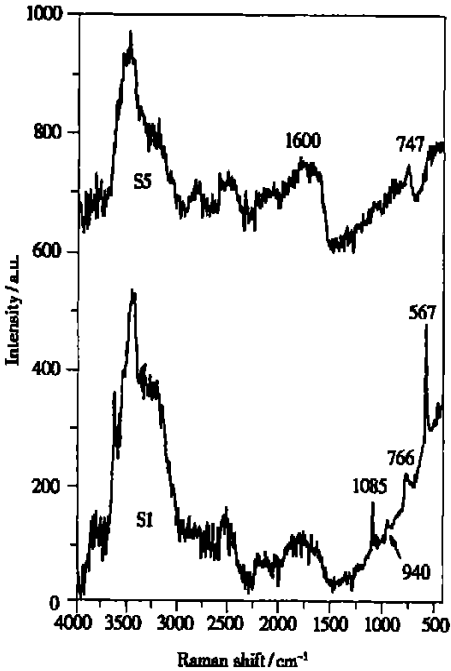


图 7 $\text{Rb}_2\text{Ca}[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4] \cdot 2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 溶解过程中固相的 Raman 光谱

Fig 7 Raman spectra for the solid phases of $\text{Rb}_2\text{Ca}[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4] \cdot 2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ during dissolution

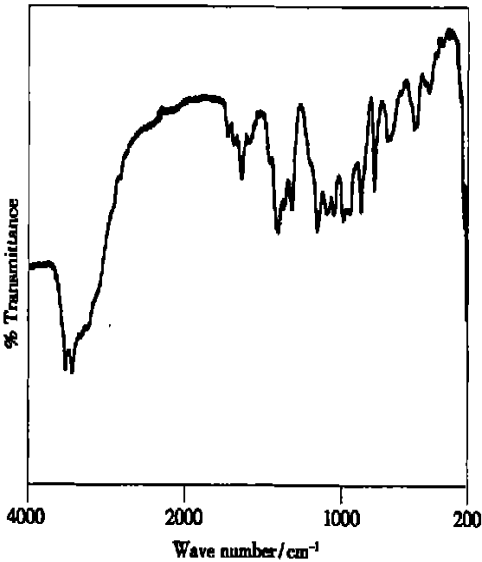


图 8 转化固相的 IR 光谱

Fig 8 IR spectrum of the transformed solid phase

温密闭静止, 一个月后, 部分不溶物转化为无色透明晶体, 图 8 和图 9 分别是该晶体的 IR 光谱和 Raman 光谱, 与文献^[12, 14]中 $\text{Ca}_2[\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_5] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 的 IR 光谱和 Raman 光谱完全一致。

2.6 $\text{Rb}_2\text{Ca}[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4] \cdot 2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 的溶解及相转化机理

$\text{Rb}_2\text{Ca}[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4] \cdot 2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 与水作用, 原有

的硼氧配阴离子骨架被破坏, Rb^+ 可全部转入溶液中, 硼在溶液中主要以 $\text{B}(\text{OH})_3$ 和 $[\text{B}(\text{OH})_4]^-$ 的形式存在, 部分 Ca^{2+} 在碱性条件

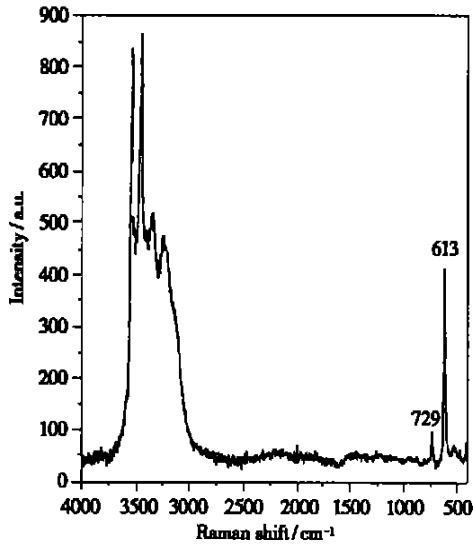
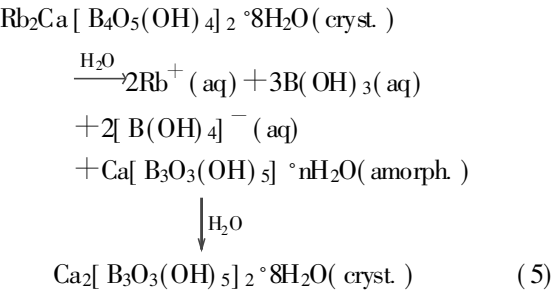


图 9 转化固相的 Raman 光谱

Fig 9 Raman spectrum of the transformed solid phase

下以无定形水合三硼酸盐形式残留在固相中, 经过分子重排, 部分转化为 $\text{Ca}_2[\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_5]_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 晶体。

$\text{Rb}_2\text{Ca}[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4]_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 的溶解及相转化过程可以简单的用式 5 表示。



参考文献:

[1] 刘志宏, 胡满成, 高世扬. $2\text{MgO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 14\text{H}_2\text{O} - \text{MgCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$ 体系 30°C 相平衡[J]. 物理化学学报, 2002, 18 (12): 1116—1119.

[2] 陈若愚, 夏树屏, 冯守华, 等. 钠硼解石在水中的溶解及相转化研究[J]. 无机化学学报, 1999, 15(1): 125—127.

[3] Kellah A.D. 硼酸盐在水溶液中的合成及其研究[M]. 北京: 科学出版社, 1962.

[4] 贾永忠, 高世扬, 郁开北, 等. $\text{K}_2\text{CaB}_8\text{O}_{26}\text{H}_{24}$ 单晶结构和溶解转化机理[J]. 化学学报, 2001, 59(4): 544—549.

[5] 朱黎霞. 镁硼酸盐过饱和溶解度现象及硼酸盐物理化学[D]. 西安: 中国科学院青海盐湖研究所西安二部, 2003.

[6] 中国科学院青海盐湖研究所分析室. 卤水和盐的分析方法[M]. 北京: 科学出版社, 1988.

[7] L. Maya. Identification of Polyborate and Fluoropolyborate Ions in Solution by Raman Spectroscopy[J]. Inorg. Chem., 1976, 15 (9): 217—2184.

[8] M. Maeda, T. Hirao, M. Kotaka, et al Raman Spectra of Polyborate Ions in Aqueous Solution[J]. J. Inorg. Nucl. Chem., 1979, 41: 1217—1220.

[9] R. Janda, G. Heller. IR— und Ramanspektren Isotop Markierter Tetra und Pentaborate[J]. Spectrochim. Acta, 1980, 36A: 997—1001.

[10] Jia Yongzhong, Gao Shiyang, Xia Shuping et al. FT— IR Spectroscopy of Supersaturated Aqueous Solutions of Magnesium Borate[J]. Spectrochim. Acta, 2000, 56A: 1291—1297.

[11] K. Zaki, C. Pouchan. Vibrational Analysis of Orthoboric Acid H_3BO_3 from ab initio Second— order perturbation Calculations[J]. Chem. Phys. Lett., 1995, 236: 184—188.

[12] LiJun, Xia Shuping, Gao Shiyang. FT— IR and Raman Spectroscopic Study of Hydrated Borates[J]. Spectrochim. Acta, 1995, 51A: 519—532.

[13] Zhu Lixia, Yue Tao, Gao Shiyang. Crystal Structure and Characterization of $\text{Rb}_2\text{Ca}[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4]_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ [J]. J. Mol. Struct., 2003, 658: 215—222.

[14] C. E. Weir. Infrared Spectra of the Hydrated Borates[J]. J. Res. NBS., 1966, 70A(2): 153—164.

Study on the Dissolution and Phase Transformation of $\text{Rb}_2\text{Ca}[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4]_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$

WANG Jiang¹, ZHU Li-xia¹, LI Shu-ni², WANG Bo¹, XIA Shu-ping¹

(1. Xi'an Branch, Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Sciences, Xi'an 710043, China;

2. School of Chemistry and Materials Sciences, Shaanxi Normal University, Xi'an 710069, China)

Abstract: The preliminary studies on the dissolution and transformation of $\text{Rb}_2\text{Ca}[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4]_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ were carried out by using IR spectroscopy, Raman spectroscopy, and other experimental methods. It is indicated that the tetraborate anion is depolymerized to $\text{B}(\text{OH})_3$ and $[\text{B}(\text{OH})_4]^{-}$ during the dissolution process. Some amorphous residue will be transformed into the crystal hydrated calcium triborate.

Key words: Dirubidium calcium tetraborate octohydrate; Dissolution; Phase transformation; IR spectrum; Raman spectrum