

硼酸盐水溶液结构及研究方法

周永全^{1,2}, 房艳¹, 房春晖¹

(1. 中国科学院青海盐湖研究所, 青海 西宁 810008; 2 中国科学院研究生院, 北京 100039)

摘要: 硼酸盐水溶液中多聚硼酸盐阴离子的分布及其平衡十分复杂。综述了水溶液中硼酸盐的主要存在形式、化学平衡及其研究方法。重点介绍和评价了离子交换、电导/电势滴定、¹¹B核磁共振(¹¹B NMR)、红外(IR)、拉曼光谱(Raman)、质谱(MS)等方法及其研究结论。对硼酸盐溶液结构研究的新方法如计算机模拟和衍射法,尤其是X射线衍射法(XRD)进行了介绍和展望。

关键词: 硼酸盐溶液; 结构核磁共振; 红外; 拉曼光谱; X射线衍射

中图分类号: O613.81

文献标识码: A

文章编号: 1008-858X(2010)02-0065-08

硼在地壳中分布广泛,由于硼的特殊性质,很容易通过地质过程富集。我国发现的新型硼酸盐盐湖^[1]及其广泛存在的石油井卤都是硼的重要资源。特别是在盐田日晒过程中,硼不会结晶析出,而是富集于母液中。分离掉其它盐类后的氯化镁饱和卤水中,硼可以富集 10 倍以上,从这种卤水中提取硼化合物将更为经济^[2]。硼在海水中平均含量为 4.6×10^{-6} ^[3],虽在工业上利用这些硼资源意义不大,但这个含量的硼,却对海水中温室气体 CO₂ 平衡存在着一定程度影响^[4-5]。硼是生命必需元素,缺硼影响动物新陈代谢,影响油料作物、蔬菜、森林产量及质量^[6]。但过量的硼对生物体存在着伤害,它能使植物叶及果实出现黄斑,加速其腐败,使植物死亡;大量硼还对雄性动物生殖系统存在着损伤,甚至具有致畸形作用^[7]。硼也是重要工业原料,在特种玻璃、陶瓷釉、木材防腐、优质阻燃剂^[8]、过氧硼酸盐漂白洗涤剂等方面都有着重要应用^[3]。硼酸盐还以其丰富的结构类型,被广泛用作激光材料、发光基质材料及非线性光学晶体材料^[9]。

尽管人们对硼酸盐矿物晶体认识已很清

楚,但对硼酸盐溶液结构的认识几乎还处于空白状态。通过对几个 MO-B₂O₃-H₂O (M=Li, Na, K, Mg) 体系绘制相图发现其溶解度曲线大多出现异常。硼酸盐在水中存在形式和分布平衡极其复杂。研究硼酸盐溶液结构,在化学化工上,对阐述硼酸盐、水合硼酸盐晶体的形成条件和转化规律,综合开发利用硼酸盐矿物,选择最优提取工艺等问题;在地质学上,对阐述硼酸盐亚型盐湖中硼酸盐的迁移、富集及其成矿机理等问题;在生物学上,从分子水平上了解硼酸盐在生物体内代谢机理都具有重要意义。

本文总结了人们在探索硼酸盐水溶液中主要物质及平衡关系方面所用到的部分方法及其研究成果,并为在更深层次上研究硼酸盐水溶液结构进行了展望。

1 硼酸盐阴离子的存在形式及研究方法

人们为了从微观的角度了解硼酸盐溶液的性质,采取了十余种方法以搞清楚硼酸盐在水溶液中物质的分布。早期主要有溶解度法、沸

收稿日期: 2009-12-09 修回日期: 2010-03-12

基金项目: 科技部“973”计划前期研究专项(2008CB617612); 国家自然科学基金项目(20873172)资助

作者简介: 周永全(1984-),男,硕士生,主要研究方向为溶液结构。

(通信作者: 房春晖 Chunhui.Fang@icj.ac.cn) Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>

点升高冰点减低法^[10]、温度突跃法^[11]、离子交换法、 pH 法、电导电势滴定法、核磁共振(¹¹B NMR)法和振动光谱法等,本文着重对以下几种重要方法作简要介绍。

1.1 玻璃电极、离子交换法

Stetter等^[12]研究了溶液 pH 值与总硼浓度的关系,发现在硼酸水溶液中存在着解离常数 $K_1 \cdot K_2 = 10^{-6.68}$,分子量约为原硼酸 3.2 倍的多聚硼酸。Edward^[13]用玻璃电极研究了浓硼酸溶液 pH 值,发现在较浓硼酸溶液中存在着硼酸三聚物和六聚物。Everest^[14]等用离子交换法研究了阴离子交换树脂对 pH 为 5.6~11.5 总硼量分别为 0.2, 0.4, 0.6 mol L^{-1} 溶液中硼酸根离子的吸附,依据树脂吸附硼和吸附氯量,计算表明该溶液是由 $[\text{B}_3\text{O}_3]^-$ 、 $[\text{B}_3\text{O}_4]^{2-}$ (或 $[\text{HB}_3\text{O}_3]^{2-}$) 及 $[\text{B}(\text{OH})_4]^-$ 组成的混合物,且这些硼酸盐阴离子相对含量随着总硼浓度和 pH 而变化。这些研究已经成为在硼酸溶液中多聚硼酸盐阴离子存在的重要证据。

1.2 电导电势滴定法

Ingr等^[15-17]用电势滴定法对 H_3BO_3 和硼酸盐阴离子在不同无机盐水溶液介质中的化学平衡进行了广泛而系统的研究。在 25 $^\circ\text{C}$ 下 3 mol L^{-1} NaClO_4 介质中,当溶液中总硼浓度 $C_B \leq 0.025$ 3 mol L^{-1} 时,硼存在形式主要是 H_3BO_3 和 $[\text{B}(\text{OH})_4]^-$; 在 0.025 3 $< C_B < 0.4$ mol L^{-1} 范围内,主要物质是 $[\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_4]^-$ 和 $[\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_5]^{2-}$; 在 $0.4 < C_B < 0.6$ mol L^{-1} 范围内,主要物质是 $[\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_4]^{2-}$ 和 $[\text{B}_3\text{O}_6(\text{OH})_4]^-$ 。该研究结果一直是后来研究者的重要参考。Spessard^[18]研究了 25~90 $^\circ\text{C}$ 介质分别为 NaCl 、 KCl 、 Na_2SO_4 和 CsCl 溶液中多聚硼酸盐阴离子的平衡,以 $\text{B}(\text{OH})_3$ 浓度和 pH 为参数得到了 $[\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_4]^{2-}$ 、 $[\text{B}_3\text{O}_6(\text{OH})_4]^-$ 、 $[\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_4]^-$ 、 $[\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_5]^{2-}$ 和 $[\text{B}(\text{OH})_4]^-$ 形成常数。研究表明,在 0.4 mol L^{-1} 硼酸溶液中 $[\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_5]^{2-}$ 和 $[\text{B}_3\text{O}_6(\text{OH})_4]^{2-}$ 是主要物质,较高阳离子浓度

有利于形成 $[\text{B}_3\text{O}_6(\text{OH})_4]^-$ 。Mesmer^[19]等用氢电极电势法研究 50~290 $^\circ\text{C}$ 范围内硼酸盐平衡,首次建议溶液中存在 $[\text{B}_2(\text{OH})_7]^-$ ($[\text{B}_2\text{O}(\text{OH})_5]^-$), 并认为 $\text{B}(\text{OH})_3$ 、 $[\text{B}(\text{OH})_4]^-$ 、 $[\text{B}_2(\text{OH})_7]^-$ 、 $[\text{B}_3(\text{OH})_{10}]^-$ ($[\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_4]^-$) 和 $[\text{B}_3(\text{OH})_{14}]^{2-}$ ($[\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_4]^{2-}$) 或 $[\text{B}_3(\text{OH})_{18}]^{3-}$ ($[\text{B}_3\text{O}_6(\text{OH})_4]^-$) 两组多聚硼酸盐阴离子通过拟合均能得到较好的实验结果,同时还计算给出了这些物质间平衡常数及其热力学参数。值得注意的是 Mesmer 选择的多聚硼酸盐阴离子比 Ingr 选择的对实验结果的拟合效果更好。

1.3 核磁共振(¹¹B NMR)法

核磁共振波谱能给出物质静态化学环境及动态学行为,是研究物质结构的重要手段。Momi等^[20]和 Helle等^[21]用 ¹¹B 核磁共振方法研究了硼酸和碱金属硼酸盐的水溶液,给出了有关聚合反应平衡的信息。发现单核物质 (H_3BO_3 及 MBO_2) 溶液只产生一条谱线,且其化学位移与浓度无关,在五硼酸盐 $\text{M}[\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4]$ ($\text{M} = \text{Na}, \text{K}, \text{NH}_4$) 溶液中发现了两个核磁信号,在四硼酸盐 $\text{M}[\text{B}_4\text{O}_7(\text{OH})_4]$ ($\text{M} = \text{Na}, \text{K}, \text{NH}_4$) 溶液中只存在一个吸收峰,而在 pH 为 7 的 $\text{NH}_4[\text{B}_4\text{O}_7(\text{OH})_4]$ 溶液中又获得了两个吸收信号。在较低浓度下这些硼酸盐完全地分解为 $\text{B}(\text{OH})_3$ 和 $[\text{B}(\text{OH})_4]^-$, 在高浓度溶液中存在着多聚离子。作者还推测了溶液中可能的化学平衡,并给出了相应平衡的平衡常数。Smith^[22]通过对 80 MHz 不同 $\text{Na}_2\text{O}/\text{B}_2\text{O}_3$ 比值硼酸钠溶液的 ¹¹B NMR 研究,发现吸收峰随着该比值的增加而逐渐移向高场。Salentine等^[23]利用更为先进的 NMR 谱仪对碱金属硼酸盐水溶液中聚合平衡进行研究,探讨了在不同温度和不同浓度下几种碱金属硼酸盐溶液的 ¹¹B 化学位移及谱线相对面积,并对 ¹¹B NMR 谱中的各峰进行了归属,给出了不同浓度下一些聚合反应和解聚反应的平衡常数。Ishihara等^[24]还通过在不同 pH 温度及其压强下 NMR 谱中 ¹¹B 峰型变化研究了溶液中平面三角形 $\text{B}(\text{OH})_3$ 向四面体 $[\text{B}(\text{OH})_4]^-$ 转变的动态学过

程。L 等^[25]系统研究了 6 大系列 12 种硼酸盐饱和水溶液¹¹B NMR 谱, 得到了与 Momin 及 Salentin 等人相似结论, 还统计给出了¹¹B NMR 化

学位移, 可据此推断硼酸盐溶液中多聚硼酸根离子的存在形式。

表 1 298.15 K 不同饱和硼酸盐溶液中¹¹B 的化学位移
Table 1 Chemical shift of¹¹B NMR in different saturated borate at 298.15 K

硼酸盐	阴离子*	¹¹ B 化学位移 (1×10^{-6}) (相对强度)	参考文献
CaB ₂ O ₄ ·4H ₂ O	[B(OH) ₄] ⁻	3.06	[25]
Mg ₂ B ₆ O ₁₁ ·17H ₂ O	[B ₃ O ₃ (OH) ₅] ²⁻	7.51	[25]
Ca ₃ B ₆ O ₁₁ ·9H ₂ O	[B ₃ O ₄ (OH) ₅] ²⁻	8.02	[25]
K ₂ B ₄ O ₇ ·4H ₂ O	[B ₄ O ₅ (OH) ₄] ²⁻	0.9(1.8), 7.6(98.2), 11.6(0.4M); 1.37(0.14), 9.35(0.86)	[21, 25]
Li ₂ B ₄ O ₇ ·3H ₂ O	[B ₄ O ₅ (OH) ₄] ²⁻	10.05	[25]
Na ₃ B ₄ O ₇ ·10H ₂ O	[B ₄ O ₅ (OH) ₄] ²⁻	9.0±0.5	[20, 21, 25]
Mg ₂ B ₄ O ₇ ·9H ₂ O	[B ₄ O ₃ (OH) ₄] ²⁻	11.80	[25]
Na ₃ B ₅ O ₈ ·5H ₂ O	[B ₅ O ₆ (OH) ₄] ⁻	1.19(0.17), 13.32(0.39), 18.71(0.43); 1.0(16.4), 13.2(24.9), 18.9(62.8)(0.4M)	[20, 23, 25]
Na ₃ B ₅ O ₈ ·4H ₂ O	[B ₅ O ₆ (OH) ₄] ⁻	0.9, 13.0, 17.7(314k); 1.34(0.10), 13.33(0.29), 18.08(0.56), 27.28(0.05)	[20, 23, 25]
Mg ₂ B ₆ O ₁₀ ·7H ₂ O	[B ₆ O ₇ (OH) ₆] ²⁻	14.57	[25]
Ca ₂ B ₆ O ₁₀ ·4H ₂ O	[B ₆ O ₉ (OH) ₂] ²⁻	14.48, 29.95 (very weak)	[25]

* 存在于硼酸盐晶体中的阴离子

Flanagan^[26] 及 Muller^[27] 等还将¹¹B NMR 谱用于过硼酸盐固体及其溶液的研究。¹¹B NMR 谱已成为研究硼酸盐溶液结构特性的重要手段。

1.4 振动光谱法

红外 (IR) 和 Raman 光谱是相互补充的两种光谱技术。傅里叶变换红外 (FTIR) 及其 Raman 光谱可用于硼酸盐矿物的研究^[28-30]。Li 等^[31] 对 20 余种水合硼酸盐的红外和拉曼光谱进行研究, 系统归纳和总结了吸收峰对应的振动形式。但由于水在红外光谱上存在较强的吸收峰, 稀溶液对拉曼散射能力较差, 结晶物骨架和溶液中物质形式往往存在差异, 致使对硼酸盐水溶液的光谱研究存在较大困难。Edwards 等^[32] 研究了硼酸盐水溶液 Raman 光谱, 并与含有四面体结构的氯硼钠石 Raman 位移和形状对比, 证实溶液中单体硼酸盐阴离子存在形式为四面体对称的 [B(OH)₄]⁻。Maya 等^[33] 通过对比溶液和固体硼酸盐中吸收峰的位置及其相对强度, 认为在硼酸盐水溶液中存在着

[B₃O₃(OH)₄]⁻、[B₄O₅(OH)₄]²⁻、[B₃O₄(OH)₄]⁻ 及 [B₃O₃F₆]³⁻ 硼氧 (氟) 聚阴离子。Hirao^[34] 研究了总浓度为 1.5 mol L⁻¹, 用 NaOH 调节溶液 pH 值为 6~12 时的 Raman 光谱, 与 Ingh^[17] 实验数据对比得到了在不同 pH 下多聚硼酸盐阴离子 B(OH)₃、[B(OH)₄]⁻、[B₃O₃(OH)₄]⁻、[B₄O₅(OH)₄]²⁻ 及 [B₃O₄(OH)₄]⁻ 的分布规律及其 Raman 频率。Jia^[35]、Li^[36-37]、Zhu^[38-39] 等研究了一系列硼酸盐水溶液或过饱和水溶液在稀释、酸化、结晶等过程中差减水后的 FTIR 及 Raman 光谱。通过比较分析, 确定了硼酸盐溶液中各硼酸盐阴离子振动形式 FT-IR 和 Raman 频率及其特征振动频率 (见表 2), 并推断了这些离子之间可能存在的平衡关系。

尽管光谱法在定量水平上给出多聚硼酸盐阴离子还存在困难, 但毫无疑问光谱法已经成为研究硼酸盐及其溶液的最有效方法^[42]。其中 Raman 光谱在研究硼酸盐水溶液方面更具有优越性。

表 2 多聚硼酸盐阴离子的振动光谱峰^[33-41]

Table 2 Vibration bands of polyborate anions in aqueous solution

σ / cm^{-1}	可能归属	σ / cm^{-1}	可能归属
1700~1600(IR)	H-O-H弯曲振动	840(R), 810(R)	$[\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_4]^-$ 的特征振动
1450~1300(IR)	$\text{B}_{(\Delta)}\text{-O}$ 对称伸缩振动	650~620(R), 995(R)	$[\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_4]^-$ 对称脉冲振动
1300~1150(IR)	B-O-H面内弯曲振动	605(R), 420~490(R)	$[\text{B}_6\text{O}_6(\text{OH})_6]^{2-}$ 的特征振动
1150~1000(IR)	$\text{B}_{(\square)}\text{-O}$ 对称伸缩振动	540~520(R), 915(R), 765(R), 525(R)	$[\text{B}_3\text{O}_6(\text{OH})_4]^-$ 对称脉冲振动
959(R)	$[\text{B}_6\text{O}_7(\text{OH})_6]^{2-}$ 的特征振动	570~540(R), 700(R), 616(R), 565(R)	$[\text{B}_4\text{O}_3(\text{OH})_4]^{2-}$ 对称脉冲振动
928(R)	$[\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4]^-$ 的特征振动	520~510(R), 745~760(R)	$[\text{B}(\text{OH})_4]^-$ 对称脉冲振动
844(R)	$[\text{B}_4\text{O}_3(\text{OH})_4]^{2-}$ 的特征振动	872~877(R)	$\text{B}(\text{OH})_3$ 对称脉冲振动

1.5 质谱法

质谱法能较直观地给出某些电解质在溶液中的分布形式,已成为硼酸盐溶液化学的重要研究手段。Yan^[43]利用自制的质谱仪研究了纯水质谱图,首次证明了水中存在着各种聚集数的水合质子簇($\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_n$),其幻数 $n=2, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16, 18, 20, 22, 24, 26, 28, 30, 32, 34, 36, 38, 40, 42, 44, 46, 48, 50, 52, 54, 56, 58, 60, 62, 64, 66, 68, 70, 72, 74, 76, 78, 80, 82, 84, 86, 88, 90, 92, 94, 96, 98, 100$ 。Kobará^[44]用这种质谱仪研究 HNO_3 、 H_2SO_4 中的离子簇,效果极佳。Tsuymoto^[45]合成了总含硼量达 5.24 mol/kg 的硼酸硼砂混合溶液,通过APCI/MS发现在这种溶液中还存在 $[\text{B}_7\text{O}_8(\text{OH})_7]^{2-}$ 、 $[\text{B}_8\text{O}_{10}(\text{OH})_6]^{2-}$ 、 $[\text{B}_9\text{O}_{10}(\text{OH})_9]^{2-}$ 、 $[\text{B}_8\text{O}_8(\text{OH})_{10}]^{2-}$ 、

$[\text{B}_{10}\text{O}_{12}(\text{OH})_8]^{2-}$ 、 $[\text{B}_{11}\text{O}_{14}(\text{OH})_7]^{2-}$ 、 $[\text{B}_{12}\text{O}_{16}(\text{OH})_6]^{2-}$ 、 $[\text{B}_{13}\text{O}_{18}(\text{OH})_5]^{2-}$ 、 $[\text{B}_{14}\text{O}_{20}(\text{OH})_4]^{2-}$ 及 $[\text{B}_{15}\text{O}_{22}(\text{OH})_3]^{2-}$ 等多种高聚硼酸盐阴离子。

2 水溶液中硼酸盐阴离子的化学平衡

综上所述,尽管硼酸盐晶体结构形式极其复杂,但在溶液中多聚硼酸盐阴离子的数目比固体硼酸盐中少得多,大量实验结果表明通常情况下溶液中主要有以下6种形式的硼酸盐阴离子,如图1所示。

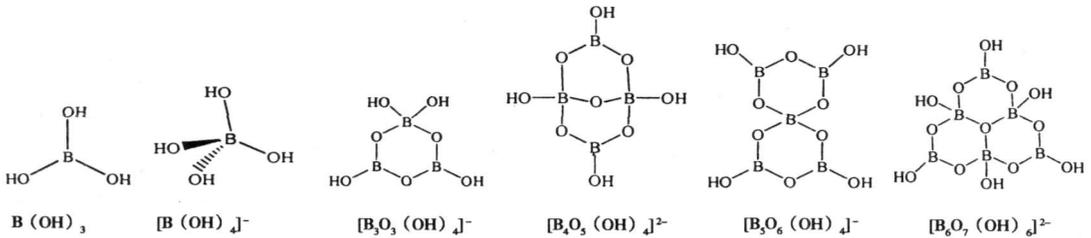


图 1 水溶液中主要多聚硼酸盐阴离子物种

Fig 1 Main species of polyborate anions in aqueous solution

总硼浓度、 pH 值、介质中金属阳离子及其温度和压力等都影响溶液中硼酸盐阴离子存在形式及其平衡关系,其中总硼浓度和 pH 值尤为重要。高总硼浓度和低 pH 有利于形成高聚合度硼酸盐阴离子,反之则有利于形成低聚合

度硼酸盐阴离子;通常情况下介质阳离子种类和浓度对硼酸盐阴离子存在形式及其平衡也有影响,高浓度易水合阳离子有利于高聚合度硼酸盐阴离子形成;温度对硼酸盐存在形式及其平衡也存在一定影响。平衡常数见表3。

表 3 水溶液中多聚硼酸盐阴离子之间的平衡关系
Table 3 The equilibrium of polyborate anions in aqueous solution

编号	平衡关系	pK*	方法**	参考文献
(1)	$B(OH)_3 + OH^- \rightleftharpoons B(OH)_4^-$	5.28	C/P/N/R/R	[16 18-20, 33-41]
(2)	$B(OH)_3 + B(OH)_4^- \rightleftharpoons B_2O(OH)_5^- + H_2O$ $2B(OH)_3 + OH^- \rightleftharpoons B_2(OH)_7^- (B_2O(OH)_5^-)$	5.95	C/P/N/R/R	[16 18-19, 35-41]
(3)	$3B(OH)_3 + 2OH^- \rightleftharpoons B_3O_3(OH)_3^{2-}$	15.4	P	[16]
(4)	$2B(OH)_3 + B(OH)_4^- \rightleftharpoons B_3O_3(OH)_4^- + 3H_2O$ $3B(OH)_3 + OH^- \rightleftharpoons B_3(OH)_{10}^- (B_3O_3(OH)_4^-)$	1.90 7.32	C/P/N/R/R	[16 18-19, 35-41]
(5)	$3B(OH)_3 + B(OH)_4^- \rightleftharpoons B_3O_5(OH)_4^{2-} + 4H_2O + H^+$ $4B(OH)_3 + 2OH^- \rightleftharpoons B_4(OH)_{14}^{2-} (B_4O_5(OH)_4^{2-})$	6.62	C/P/R/R	[16 18-19, 35-41]
(6)	$4B(OH)_3 + B(OH)_4^- \rightleftharpoons B_5O_6(OH)_4^- + 6H_2O$ $5B(OH)_3 + OH^- \rightleftharpoons B_5(OH)_{16}^- (B_5O_6(OH)_4^-)$	2.05 6.62	C/P/N/R/R	[16 18-20, 35-41]
(7)	$B_3O_3(OH)_4^- + B(OH)_4^- \rightleftharpoons B_3O_3(OH)_4^{2-} + 2H_2O$		R/R	[35-41]
(8)	$B_3O_3(OH)_4^- + 2B(OH)_3 \rightleftharpoons B_5O_6(OH)_4^- + 3H_2O$		R/R	[35-41]
(9)	$B_3O_3(OH)_4^{2-} + B(OH)_3 \rightleftharpoons B_3O_6(OH)_4^- + H_2O + OH^-$		R/R	[35-41]
(10)	$2B_3O_3(OH)_4^- \rightleftharpoons B_6O_7(OH)_6^{2-} + H_2O$		R/R	[35-41]
(11)	$B_3O_3(OH)_4^{2-} + 2B(OH)_3 \rightleftharpoons B_6O_7(OH)_6^{2-} + 2H_2O$		R/R	[35-41]
(12)	$B_3O_6(OH)_4^- + B(OH)_4^- \rightleftharpoons B_6O_7(OH)_6^{2-} + H_2O$		R/R	[35-41]

* 大部分的平衡源于推断, 仅部分给出了平衡常数

** 方法: C 电导法; P 电势; N 核磁共振; R 红外光谱; R Raman 光谱

3 硼酸盐水溶液结构研究及展望

迄今为止, 文献仅注重硼酸盐在水溶液中物质及其分布, 而对硼酸盐水合结构研究尚属空白。从分子水平上, 描述多聚硼酸盐阴离子的水合结构, 如平面三角形 BO_3 上赤道水合和轴向水合, 球形对称的四面体 BO_4 上径向水合, 硼酸盐六元环上端氧水合、环氧水合、桥氧水合等结构细节, 目前尚未见报道。

3.1 计算机方法

用于溶液化学研究的计算机方法^[45]通常有: 1) 分子动态学 (MD) 模拟; 2) 蒙特卡罗 (MC) 模拟; 3) 分子动力学 (MM) 计算; 4) 从头计算等。量子化学计算也曾被广泛用于硼酸盐结构的研究^[29 30 46-48], 但这些研究往往都局限于晶体或矿物中如 BO_3 、 BO_4 、 BF_3 等的基本单元, 而对硼酸盐溶液结构研究却很少。Tosseff^[49] 通过从头计算得出了 H_3BO_3 的 pK_a 值为 11.1, 与实验值 9.2 吻合较好。通过计算得到的 ^{11}B NMR 化学位移和实验值基本一致, 从而更加明确了溶液中 H_3BO_3 和 $[B(OH)_4]^-$

的存在, 同时讨论了溶液中这些组分的振动光谱。Stefani^[50] 用不同方法在不同基组水平上确定了 H_3BO_3 、 $(HO)_2BO^-$ 及 $[B(OH)_4]^-$ 分别具有 C_{3v} 、 C_s 和 S_4 构型特点。计算机方法, 可获得目前实验技术尚不能达到的水合结构信息, 如详尽区分环氧水合和端氧水合, 是研究溶液结构的重要手段。

3.2 衍射法

衍射法能够直接获得溶液中的离子水合距离和配位数, 是研究水溶液结构最有效的方法。早在 20 世纪 60、70 年代, X 射线衍射法和中子衍射法便开始用于溶液结构的研究^[51]。由于硼原子半径较小, 对 X 射线的散射能力很弱, 用 X 射线衍射法研究低吸收低散射能力的硼酸盐水溶液存在一定困难; 然而硼原子对中子散射能力却很大, 非常适合用中子衍射进行溶液结构研究。文献^[52] 报道了大量的单原子离子水溶液结构的 X 射线衍射研究, 房春晖等^[53-54] 将 X 射线衍射用于多原子离子水溶液结构的研究, 同时克服了国内缺少 θ - θ 衍射仪而把普通 θ - 2θ 衍射仪用于溶液结构的研究^[55]。为克服低原子序数离子水溶液的散射

能力低,房春晖等^[56]通过制备高浓度或过饱和溶液,并将同步辐射强光源用于溶液结构的测定,在一定程度上解决了散射能力差的水溶液结构测定困难等问题。新近本文作者用 X³perit型 X射线衍射仪的 X³celerato超能探测器收集衍射数据,测量了 NaB₃O₆、NaBO₂及 NaB₂O₄过饱和溶液,通过解析其径向分布函数(RDF),得到了这些溶液中的主要存在物种及其相应水合数、水合距离等结构信息。

3.3 展望

20世纪60年代以前,溶液化学占据了整个物理化学的绝大部分,那时溶液化学家们主要研究与电化学性质密切相关的电解质水溶液的热力学、相平衡及其非平衡现象,目前人们对溶液的关注焦点已由经典的宏观描述转向到了现代的微观细节。X射线衍射、中子衍射等可得到溶液中分子层次上的时空平均结构;飞秒激光光谱等^[57]可在飞秒层次上展现溶液中分子、离子的动态学过程;尤其是近年来采用的超快光谱法^[58-59]的溶液结构研究异军突起,涉及时间标度已达渺秒(as , $\text{las} = 10^{-18}$)级别,为研究溶液结构提供了极好的理论和方法学基础。采用更先进的实验手段对形成硼酸盐晶体物质的硼酸盐母液结构进行仔细研究,有望建立起硼酸盐溶液结构与宏观性质的定量关系,以实现化学家们孜孜不倦的追求。

参考文献:

[1] 高世扬,宋彭生,夏树屏,等.盐湖化学—新类型硼锂盐湖[M].北京:科学出版社,2007:10—50

[2] 宋彭生.盐湖及相关资源开发利用进展(续二)[J].盐湖研究,2000,8(3):44—61.

[3] Schubert D M Borates in industrial use [C] // Group 13 Chemistry III, Industrial Applications Berlin: Springer Verlag Berlin, 2003(105):1—40.

[4] Kurt B Boric acid in seawater and its effect on the carbon dioxide equilibrium [J]. Nature, 1933(131):668.

[5] Miller F Frank J The thermodynamics of the carbonate system in seawater [J]. Geochim Cosmochim Acta, 1979, 43(10):1651—1661.

[6] Goldbach H Huang L, Wimmer M Advances in plant and animal boron nutrition [M]. Amsterdam: Springer Press, 2007:3—25.

[7] WHO Guidelines for drinking water quality recommendations [M]. Geneva: WHO, 2006(1):313—314.

[8] 梁诚.无机阻燃剂应用与研究进展[J].聚合物与助剂,2004(1):15—18.

[9] Becker P Borate materials in nonlinear optics [J]. Adv Mater, 1998, 10(13):979—992.

[10] 克山 A L. 硼酸盐在水溶液中的合成及其研究 [M]. 成思危,译.北京:科学出版社,1963:10—20.

[11] Anderson J L, Eyring E M Temperature Jump Rate Studies of Polyborate Formation in Aqueous Boric Acid [J]. J Phys Chem, 1964, 68(5):1128—1132.

[12] Stetten D Acidic behavior of concentrated boric solutions [J]. Anal Chem, 1951, 23(8):1177—1179.

[13] Edwards J Q Detection of anionic complexes by pH measurements. I. Polymeric borates [J]. J Am Chem Soc, 1953, 75(24):6151—6154.

[14] Everest D A, Popje W J Ion exchange studies of solutions of borates [J]. J Chem Soc, 1956(Au):3183—3189.

[15] Ingri N Equilibrium study of polyborate on the first equilibrium steps in the hydrolysis of boric acid: comparison between equilibrium in 0.1 M and 3.0 M Na₂CO₃ [J]. Acta Chem Scand, 1962, 16(2):439—448.

[16] Ingri N Equilibrium studies of polyborate on the first equilibrium step in the acidification of B(OH)₄⁻, an application of self-edited method [J]. Acta Chem Scand, 1963, 17(3):573—580.

[17] Ingri N, Langegren G, Frydman M Equilibrium studies of polyborate II Polyborates in Na₂CO₃ medium [J]. Acta Chem Scand, 1957, 11(6):1034—1058.

[18] Spessard J E Investigations of borate equilibria in neutral salt solutions [J]. J Inorg Nucl Chem, 1970, 32(8):2607—2613.

[19] Mesmer R E, Baes C F, Sweeton F H Acid-base measurements at elevated temperatures. VI. Boric acid equilibria [J]. Inorg Chem, 1972, 11(3):537—543.

[20] Monnier K, Nachtrieb N H Nuclear magnetic resonance study of borate-polyborate equilibria in aqueous solution [J]. Inorg Chem, 1967, 6(6):1189—1192.

[21] Heller G, Janda R, Mathieu J Investigation of the polyborate equilibria in aqueous solutions by ¹¹B-NMR and Raman spectroscopy [J]. Inorg Chim Acta, 1980, 40(2):X107—X108.

[22] Smith H D, Wiersma R J Boron-11 nuclear magnetic resonance study of polyborate ions in solution [J]. Inorg Chem, 1972, 11(5):1152—1154.

[23] Salentine C G High-field boron-11 NMR of alkali borates. Aqueous polyborate equilibria [J]. Inorg Chem, 1983, 22(26):3920—3924.

[24] Shihara K, Nagasawa A, Umemoto K et al. study of boric acid-borate interchange in aqueous solution by ¹¹B NMR

- Spectroscopy [J. Inorg Chem, 1994, 33(17): 3811—3816
- [25] Li W, Gao SY, Xia SP. Study on $^{11}\text{B-NMR}$ of borates in their saturated aqueous solutions [J. J Indian Chem, 1997, 74(7): 525—527
- [26] Flanagan J G, William P, Powell R D, et al. Nature of peroxoborate species in aqueous solution: a study by boron-11 nuclear magnetic resonance and Raman spectroscopy [J. J Chem Soc Dalton Trans, 1989(9): 1651—1655.
- [27] Akhmanova M V. Investigation of the structure of native borates by infrared absorption spectroscopy [J. J Struct Chem, 1962, 3(1): 24—29
- [28] Sytko L K, Boko V F. The infrared absorption spectra of finely divided manganese borate [J. J Appl Spectrosc, 1973, 19(3): 1208—1210.
- [29] 查福标, 王一波. $[\text{BO}_3]$ 、 $[\text{BO}_4]$ 的平衡几何构型和单电子性质 [J. 矿物学报, 1992, 12(4): 309—314.
- [30] 查福标, 王一波. 硼酸盐矿物中硼氧原子簇的分子轨道理论计算: 6—31G 结果 [J. 矿物岩石, 1993, 13(3): 1—3
- [31] Li J. FT-IR and Raman spectroscopic study of hydrated borates [J. Spectrochim Acta, 1995(51A): 519—532.
- [32] Edwards J Q, Morrison G C, Ross V F, et al. The structure of the aqueous borate ion [J. J Am Chem Soc, 1955, 77(2): 266—268.
- [33] Mañá L. Identification of polyborate and fluoropolyborate ions in solution by Raman spectroscopy [J. Inorg Chem, 1976, 15(9): 2179—2184.
- [34] Hirao T, Kotaka M, Kakinana H. Raman spectra of polyborate ions in aqueous solution [J. J Inorg Nucl Chem, 1979, 41(8): 1217—1220
- [35] Jia Y Z, Gao SY, Xia SP, et al. FT-IR spectroscopy of supersaturated aqueous solutions of magnesium borate [J. Spectrochim Acta A, 2000, 56(7): 1291—1297
- [36] Liu Z, Bo C, Hu M C, et al. FT-IR and Raman spectroscopic analysis of hydrated cesium borates and their saturated aqueous solution [J. Spectrochim Acta A, 2003, 59(12): 2741—2745
- [37] Liu Z, Gao B, Li S, et al. Raman spectroscopic analysis of supersaturated aqueous solution of $\text{MgO-B}_2\text{O}_3-32\%\text{MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ during acidification and dilution [J. Spectrochim Acta A, 2004, 60(13): 3125—3128
- [38] Zhu L X, Yue T, Gao SY, et al. Study on the synthesis FTIR and Raman spectra of $\text{A}_2\text{Cq} \cdot \text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (A=Rb, Cs) [J. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2003, 23(4): 730—733
- [39] Zhu L X, Yue T, Wang J, et al. FT-IR and Raman spectroscopic study of hydrated rubidium (cesium) borates and alkali double borates [J. Russ J Inorg Chem, 2007, 52(11): 1786—1792
- [40] 贾永忠. 硼酸盐化学——硼酸盐水溶液振动光谱和硼酸盐物理化学 [D]. 兰州: 兰州大学, 2001.
- [41] Li X P, Gao SY, Liu Z H, et al. Raman spectroscopic analysis of dissolution and phase transformation of chloropinnite in the boric acid aqueous solution [J. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2005, 25(1): 48—50
- [42] Tsuyumoto J, Oshio T, Katayama K. Preparation of highly concentrated aqueous solution of sodium borate [J. Inorg Chem Commun, 2007, 10(1): 20—22
- [43] Yang X, Castellan A W. Large protonated water clusters $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ in the production and reactivity of cathrate-like structures under thermal conditions [J. J Am Chem Soc, 1989, 111(17): 6845—6846
- [44] Kobara H, Wakisaka A, Takeuchi K, et al. Cluster structures in aqueous HNO_3 and H_2SO_4 solutions in relation with equivalent conductivity [J. J Phys Chem A, 2002, 106(18): 4779—4783.
- [45] Rode B M, Schwenk C F, Tongraar A. Structure and dynamics of hydrated ions: new insights through quantum mechanical simulations [J. J Mol Liq, 2004, 110(1—3): 105—122
- [46] Armstrong D R, Perkins P G. An ab initio molecular orbital study of some coordination compounds of boron trifluoride [J. Inorg Chim Acta, 1974, 10(11): 77—82
- [47] Ford T A. Ab initio molecular orbital studies of the vibrational spectra of the van der Waals complexes of boron trifluoride with the noble gases [J. Spectrochim Acta A, 2005, 61(7): 1403—1409
- [48] Gupta A, Tossell J A. A theoretical study of bond distances, X-ray spectra and electron density distributions in borate polyhedra [J. Phys Chem Miner, 1981, 7(4): 159—164
- [49] Tossell J A. Boric acid “ carbonic acid” and N-containing oxyacids in aqueous solution: Ab initio studies of structure, PKa, NMR shifts and isotopic fractionations [J. Geochim Cosmochim Acta, 2005, 69(24): 5647—5658.
- [50] Stefani D, Pashalidis J, Nicolaidis A V. A computational study of the conformations of the boric acid $\text{B}(\text{OH})_3$, its conjugate base $(\text{HO})_2\text{B}^-$ and borate anion [J. J Mol Struct Theochem, 2008, 853(1—3): 33—38
- [51] Ohkaki H, Radnai T. Structure and dynamics of hydrated ions [J. Chem Rev, 1993, 93(3): 1157—1204
- [52] Caminiti R, Licheri G, Picealuga G, et al. Order phenomena in aqueous AlCl_3 solutions [J. J Chem Phys, 1979, 71(6): 2473—2476.
- [53] Fang C H, Tshio Y, Hisanobu W, et al. X-ray diffraction study on structure of aqueous $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ solution [J. Chin Sci Bull, 1996, 41(16): 1353—1358
- [54] 房春晖, 房艳, 郭亚梅, 等. 过饱和 MgSO_4 溶液结构的 X 射线衍射研究 [J. 化学学报, 2004, 62(3): 268—273

- [55] 房春晖, 房艳. 用 $\theta-2\theta$ 型衍义测定溶液结构的新方法 [J]. 分析测试技术与仪器, 1998, 4(2): 108—115.
- [56] 房春晖, 房艳, 贾全杰, 等. 同步辐射反射法测定液体结构方法研究 [J]. 核技术, 2007, 30(7): 560—564.
- [57] Rezus Y L, Bakker H J et al. Femtosecond spectroscopic study of the solvation of amphiphilic molecules by water [J]. Chem Phys, 2008, 350(1—3): 87—93.
- [58] Honeycutt A J, Saikally R J. Chemistry building solutions, one molecule at a time [J]. Science, 2003, 299(5611): 1329—1330.
- [59] Fecko C J, Eaves J D, Loparo J J et al. Ultrafast hydrogen bond dynamics in the infrared spectroscopy of water [J]. Science, 2003, 301(5640): 1698—1702.

Structure and Research Methods of Aqueous Borate Solution

ZHOU Yong-quan¹, FANG Yan¹, FANG Chun-hui²

(1. Qinghai Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Sciences, Xining, 810008, China)

2. Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100039, China)

Abstract Distribution and equilibria of polyborate anions in aqueous borate solution are extremely complicated. In the paper, main species, equilibria and research methods are summarized. Ion exchange, conductometric/potentiometric titration, nuclear magnetic resonance (^{11}B NMR), infrared spectrum (IR), Raman spectrum and mass spectrum (MS) are introduced and evaluated. Some new methods, computer modeling and neutron diffraction (ND), especially X-ray diffraction (XRD) used for further research on the aqueous borate solution structure are also described.

Key words Aqueous Borate Solution, NMR, IR, Raman, XRD