

NaB₅O₈ · 5H₂O 过饱和溶液中硼氧配阴离子的 FT-IR 光谱分析贾永忠^{1,2} 高世扬^{1,2} 夏树屏^{1,2} 李 军²¹ 兰州大学化学系, 兰州 730000² 中国科学院盐湖研究所西安二部, 西安 710043

研究了 NaB₅O₈ · 5H₂O 过饱和水溶液及其在稀释和酸化过程中的 FT-IR 光谱, 并与已知固体五硼酸盐对比进行光谱频率的归属, 提出五硼酸盐过饱和水溶液中硼氧配阴离子的存在形式及其相互转化机理。

关键词: 五水合五硼酸钠 过饱和溶液 FT-IR 光谱 多聚硼氧配阴离子
 分类号: O642.4 O613.8 O641.13

0 引 言

硼原子既可以平面三角形的 sp² 杂化轨道与三个氧原子结合, 也可以四面体的 sp³ 杂化轨道与四个氧原子结合, 在硼酸盐晶体中同时存在三配位和四配位硼原子, 其中配位数 3 和配位数 4 的硼原子比也有不同, 因此硼酸盐的结构比较复杂。硼酸盐水溶液的 pH 值、溶液中含硼浓度、金属阳离子的存在及其浓度都可以影响硼氧配阴离子的存在形式。因此, 对溶液中硼氧配阴离子存在形式及其影响因素进行研究具有重要意义。

青藏高原盐湖中, 存在各种各样的硼酸盐矿物, 卤水中的硼酸盐表现出奇特的物理化学性质^[1], 高世扬等^[2,3]在研究盐卤硼酸盐化学过程中发现, 不同稀释卤水室温放置相同时间和同一稀释卤水在室温放置不同时间, 都可以结晶析出不同的水合硼酸盐。由于硼氧配阴离子在水溶液中通常是多粒子共存, 过去受到测试手段的限制, 未能对高原盐湖卤水中各种硼酸盐存在形式及其相互作用机理进行现代谱学研究。

Maya^[4]、Maeda^[5]、Janda 和 Heller^[6,7]等从六十年代开始对硼酸盐晶体及其水溶液采用 FT-IR 和 Raman 光谱进行研究, 由于大多数硼酸盐的溶解度较小, 且溶剂水的影响较大, 硼氧配阴离子在稀水溶液中的振动光谱难于检测和识别, 本文中制备高浓度过饱和五硼酸盐溶液, 使用 FT-IR 光谱在对该溶液进行研究时, 采用将溶剂的影响以背底值形式进行扣除, 得到较好的结果。

1 实 验

1.1 样品制备和测试

蒸馏体积比 1:1 的分析纯浓盐酸和水的溶液。在 750 mmHg 时收集沸点为 382.1K 的恒

收稿日期: 1999-02-01。 收修改稿日期: 1999-05-10。

国家自然科学基金资助项目 (No. 29671032)。

* 通讯联系人。

第一作者: 贾永忠, 男, 31 岁, 博士研究生, 研究方向: 硼酸盐化学。

沸点溶液,得到组成为 20.20% HCl 的恒沸点盐酸。

按重量比 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O} : \text{H}_3\text{BO}_3 : \text{H}_2\text{O} = 1 : 1 : 4$ 称取分析纯 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 、 H_3BO_3 试剂和 H_2O 在 333~343K 时溶解,然后冷却至室温 298K,得到含 15.05% B_2O_3 的五硼酸钠过饱和水溶液^[9]B-1。

取多份五硼酸钠过饱和水溶液,加入不同量水得到编号为 B-2 至 B-5 的被稀释溶液,搅拌均匀,记录 FT-IR 光谱。

取 40.00 mL 五硼酸钠过饱和水溶液,在室温搅拌条件下用恒沸盐酸进行滴定,记录盐酸用量与 pH 变化关系。在此过程中使用带有 3 号玻砂过滤器的针筒,取液样 B-6 至 B-9 记录 FT-IR 光谱。

1.2 化学分析

稀释和酸化的溶液进行化学分析和 pH 值测定,硼采用甘露醇-氢氧化钠滴定,碱金属氧化物用已知浓度的盐酸溶液进行滴定。

1.3 仪器

FT-IR 光谱仪: Nicolet 170SX。使用锗单晶片作为水溶液样品载片。所用样品在进行 FT-IR 光谱测试的同时,记录纯水的 FT-IR 光谱,并将其作为背底扣除,给出溶液中的硼酸盐 FT-IR 光谱,图 1 是五硼酸钠过饱和水溶液 FT-IR 光谱(b)、纯水 FT-IR 光谱(a)及差减后的硼酸盐水溶液 FT-IR 光谱图(c)。

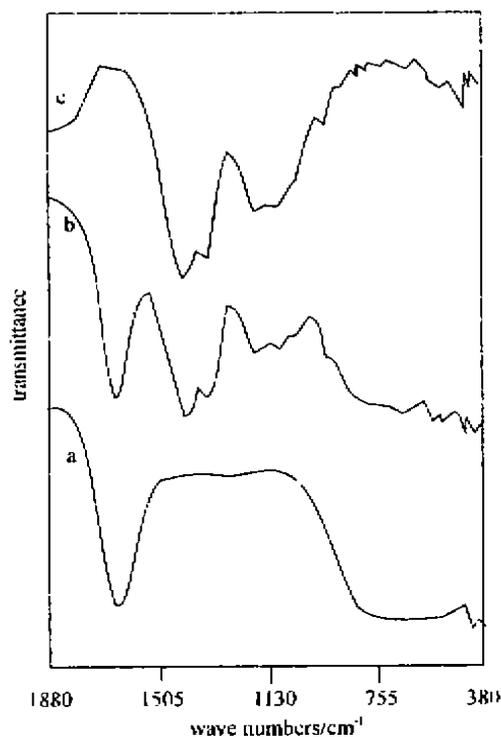


图 1 五硼酸钠过饱和水溶液 FT-IR 光谱,纯水及差减纯水后的溶液 FT-IR 光谱图

Fig. 1 FT-IR spectra of Na-pentaborate supersaturated solution (b), pure water (a) and FT-IR spectra of the solution subtracted that of water as a blank value (c)

2 结果和讨论

2.1 五硼酸钠过饱和水溶液不同稀释度时的 FT-IR 光谱

表 1 列出被测试样品的稀释比例, pH 值和化学分析结果。图 2 中给出不同稀释度时溶液 pH 变化曲线。图 3 是五硼酸钠过饱和水溶液在不同稀释度时的 FT-IR 光谱图。表 2 列出五硼酸钠过饱和水溶液不同稀释度时 FT-IR 光谱的振动频率及其归属。

表 1 被测样品的稀释比例, pH 值和化学分析结果
Table 1 Chemical Composition and pH Values of Solutions

No.	dilution solution · H ₂ O(w/w)	chemical analysis (wt. %)		pH
		B ₂ O ₃	Na ₂ O	
B-1	1 : 0.00	15.05	2.56	6.26
B-2	1 : 0.48	10.16	1.73	6.61
B-3	1 : 1.73	5.52	0.94	7.25
B-4	1 : 3.66	3.23	0.55	7.65
B-5	1 : 9.38	1.45	0.25	8.13
B-6		13.26	2.24	6.36
B-7		12.69	2.13	6.31
B-8		7.18	0.86	5.89
B-9		4.40	0.21	5.22

表 2 五硼酸钠过饱和水溶液不同稀释度时 FT-IR 光谱的振动频率及其归属
Table 2 Observed Frequencies of FT-IR Spectra of the Different Diluted Sample of Na-pentaborate Supersaturated Solution

B-1	B-2	B-3	B-4	B-5	assignment
°0	°0.48	°1.73	°3.66	°9.38	
°6.26	°6.61	°7.25	°7.65	°8.13	
1643 w	1661 w	1661 w	1638 w 1583 w 1552 w		δ(H-O-H)
1419 s	1427 s	1429 bs	1408 s	1410 s	ν _{as} (B ₍₃₎ -O)
1333 s	1336 s	1333 s	1328 s	1326 s	
1164 m	1186 bw	1173 bw		1168 s	δ(B-O-H)
1095 m					ν _{as} (B ₍₄₎ -O)
1036 w					
932 m			969 bm	971 bm	ν _s (B ₍₃₎ -O)
872					
818 w	841 m	841 m	842 w 796 w	840 w	ν _s (B ₍₄₎ -O)
	752 m	757 s	760 w		
639 w	646 s	643 s	639 m	635 w	ν _p [B ₅ O ₇ (OH) ₆] ²⁻ / ν _p [B ₅ O ₃ (OH) ₄] ⁻
558 w	562 m	562 s	563 s	566 m	ν _p [B ₄ O ₅ (OH) ₄] ²⁻
521 m	524 s	520 s	521 s	538 m	ν _p [B ₅ O ₆ (OH) ₄] ⁻
				511 w	ν _p (B(OH) ₄) ⁻
449 s			441 s	462 m	δ(B ₍₄₎ -O)

b=broad, m=middle, s=strong, v=very, w=weak

B₍₃₎-O means three coordinate boron, B₍₄₎-O means four coordinate boron

° water/solution, weight ratio

° pH of solutions at 298K

将硼酸盐过饱和水溶液的 FT-IR 光谱与固体水合硼酸盐的 FT-IR 光谱^[8]进行对照比较可以看出, $520 \sim 646 \text{ cm}^{-1}$ 为多聚硼氧配阴离子的特征谱带区, $520 \sim 538 \text{ cm}^{-1}$ 为五硼氧配阴离子特征峰区, $558 \sim 566 \text{ cm}^{-1}$ 为四硼氧配阴离子特征峰区, $635 \sim 643 \text{ cm}^{-1}$ 为三硼氧配阴离子或六硼氧配阴离子特征峰区, $\text{B}(\text{OH})_4^-$ 的对称脉冲振动峰为 511 cm^{-1} 。三配位硼氧键的对称伸缩振动 ($872 \sim 971 \text{ cm}^{-1}$) 和非对称伸缩振动特征峰区 ($1326 \sim 1429 \text{ cm}^{-1}$), 峰强度比较明显, 这是因为多聚硼氧配阴离子经稀释而解聚形成聚合度较小的硼氧配阴离子时, 三配位硼氧键未发生明显变化, 而四配位硼氧键的对称 ($749 \sim 841 \text{ cm}^{-1}$) 和非对称 ($1035 \sim 1096 \text{ cm}^{-1}$) 伸缩振动相对减弱, 出现单硼氧配阴离子。在 $1551 \sim 1661 \text{ cm}^{-1}$ 谱带区可以归属为 H-O-H 键的弯曲振动, B-O-H 键的弯曲振动在 $1130 \sim 1186 \text{ cm}^{-1}$ 。溶液中 O-H 键的伸缩振动表现在 $2000 \sim 4000 \text{ cm}^{-1}$ 谱带。从 B-1 到 B-5, 被归属为 H-O-H 键弯曲振动的 $1551 \sim 1660 \text{ cm}^{-1}$ 谱带变化较大。这个谱带表现为溶液中硼氧配阴离子内 H-O-H 键的变化。多聚离子的解聚及硼氧配阴离子间的相互转化必然影响到 H-O-H 键的弯曲振动。稀释过程中, 硼氧键振动峰区 ($749 \sim 1429 \text{ cm}^{-1}$) 变化从 B-1 和 B-5 出现的 4 个清晰谱峰有扩展趋势。从 B-2 到 B-4 三个稀释样光谱中却出现两个谱峰稳定而清晰, 另外两个谱峰变化较大。

在过饱和水溶液中存在着由三配位和四配位硼组成的多聚硼氧配阴离子。在从非平衡态向平衡态转变的过程中, 加水稀释会从一种过饱和状态改变到另一种过饱和状态。这显然会影响多聚硼氧配阴离子 $\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4^-$, $\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4^{2-}$, $\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_4^-$, $\text{B}(\text{OH})_4^-$, $\text{B}(\text{OH})_3$ 之间的相互作用, 并导致溶液中高聚度硼氧配阴离子发生解聚。

2.2 五硼酸钠过饱和水溶液在盐酸滴定过程中的红外光谱

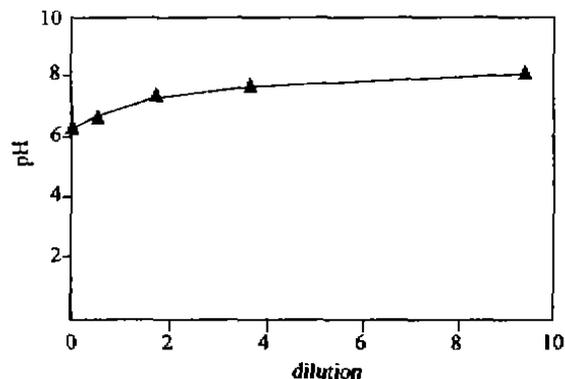


图 2 不同稀释度时的溶液 pH 变化曲线
Fig. 2 pH of the Na-pentaborate supersaturated aqueous solution at different dilution

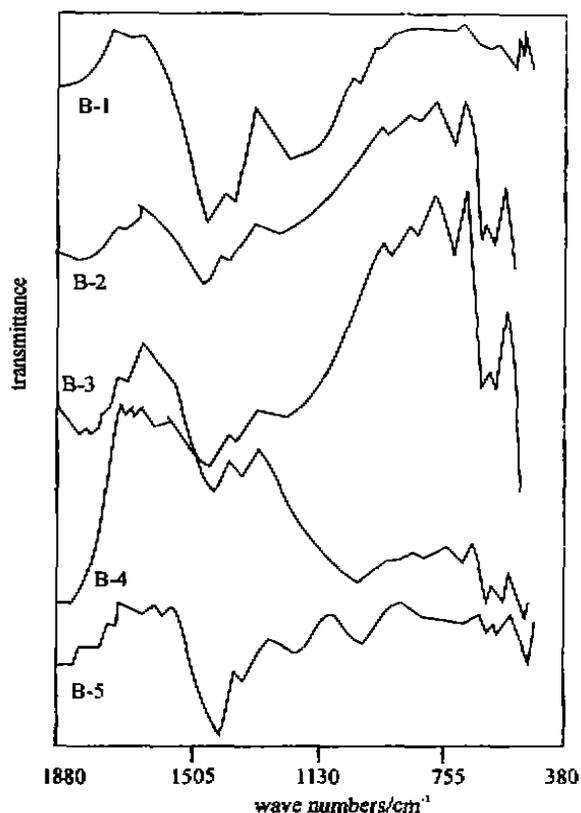
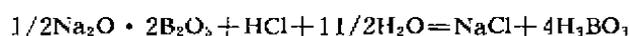


图 3 五硼酸钠过饱和水溶液在不同稀释度时的 FT-IR 光谱图
Fig. 3 FT-IR spectra of diluted samples of Na-pentaborate supersaturated solution

从表示恒沸盐酸滴定 40.00 mL 五硼酸钠过饱和水溶液时的 pH 变化曲线(图 4)中可以看到,含 15.05% B_2O_3 的五硼酸钠过饱和水溶液(pH=6.26),加入 0.11 mL 恒沸盐酸(到 B 点)时,pH 值达到滴定前期的最低点 pH=6.11。盐酸量滴加至 0.28 mL 时,pH 值迅速达到最高点 C,直至滴加 6.45 mL 盐酸达到 E 点时反应结束。滴定过程中析出固相经 X-射线衍射确定为硼酸。从表 1 中所列化学分析数据计算结果,硼酸析出量与滴加盐酸量并不成线性关系。析出硼酸摩尔数与滴加盐酸摩尔数之比由大变小。到滴定结束时, B_2O_3 析出量与滴加盐酸摩尔数之比近于 2:1,从表观结果可见,1 mol 盐酸可能析出 4 mol 硼酸,反应可表示为:



pH 值在盐酸滴入过程中开始减小而后又增大,该过程在多次实验中能准确地重现。pH 值达到极小点 B 时,溶液中的 B_2O_3 摩尔数与滴加盐酸摩尔数之比为 155:1,最高点 C 时溶液中的 B_2O_3 摩尔数与滴加盐酸摩尔数之比为 60:1。盐酸滴入量约占总滴加量的 5% 时,到达最高点 C,并开始析出固体硼酸,滴定曲线中的 CD 线段近于直线,且斜率很小,这表明在酸化反应的 ABC 阶段,只需加入很少量的酸就可以使过饱和溶液中部分五硼氧配阴离子转变成为四硼氧配阴离子的过饱和溶液。从 C 点开始,继续加入盐酸,使五硼氧配阴离子继续会转变为四硼氧配阴离子的同时,该四硼氧配阴离子随即水解生成硼酸并达到饱和,析出固体硼酸。

滴定曲线中 CD 线段的 pH 值由最高值 6.41,缓慢降至 5.90,可能是由于在继续滴加盐酸过程中,溶液中发生上述系列反应的同时,四硼酸盐与四硼酸形成缓冲反应的结果,滴定后期呈现类似强酸滴定强碱的反应曲线 DEF,pH 值迅速降低,表示反应结束。

在上述反应过程中,取不同盐酸用量的滴定样品记录 FT-IR 光谱。获得在不同 pH、不同含硼浓度时溶液的 FT-IR 光谱图 5。表 3 列出

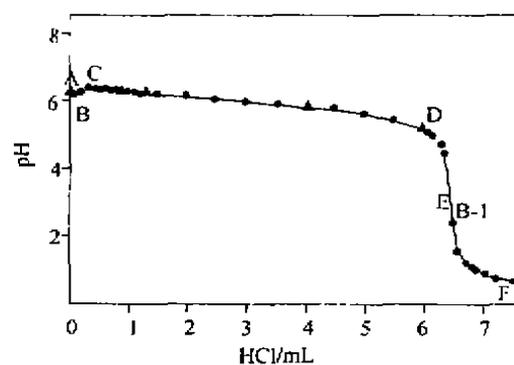


图 4 恒沸盐酸滴定 40.00 mL 五硼酸钠过饱和水溶液时的 pH 变化曲线
Fig. 4 Azeotropic hydrochloric acid-pH titration curve of 40.00 mL Napentaborate supersaturated solution
▲ Samples were recorded by FT-IR spectra



图 5 盐酸滴定过程中不同 pH、不同含硼浓度样品溶液的 FT-IR 光谱
Fig. 5 FT-IR spectra of the different acidified Napentaborate supersaturated solutions

FT-IR 光谱的振动频率及其归属。滴定过程中不同阶段的红外光谱出现多聚硼氧配阴离子的特征峰。三配位硼氧键的对称伸缩振动比稀释过程的峰更强,滴定过程从 B-6 到 B-9 都是硼酸饱和溶液。因此,三配位硼氧键的对称和非对称伸缩振动峰比较明显。B-1、B-6 和 B-7 上的谱图具有明显的相似性,且后者的谱峰比较多且分辨清晰。B-8 中的谱图变化较大,B-9 代表反应结束时的谱图。是否具有表征性,尚待进一步深入研究。

表 3 盐酸滴定过程中样品 FT-IR 光谱的振动频率及其归属

Table 3 Observed Frequencies of FT-IR Spectra of the Different Acidified Solutions during pH-azetropic Hydrochloric Acid Titration

B-1	B-6	B-7	B-8	B-9	assignment
^a 6.26	^a 6.36	^a 6.31	^a 5.89	^a 5.22	
1643 w	1689 w	1640 w	1638 w	1637 w	$\delta(\text{H-O-H})$
	1585 w		1584 w	1586 w	
	1551 w	1551 w			
1419 s	1416 s	1418 bs	1417 s	1415 s	$\nu_{\text{as}}(\text{B-O-O})$
1323 s	1331 s	1330 s	1328 s	1328 m	
1164 m	1163 m	1160 m	1131 bm	1158 bm	$\delta(\text{B-O-H})$
1095 m	1099 w	1096 w			$\nu_{\text{as}}(\text{B-O-O})$
1036 w	1029 w	1031 w	1027 hw		
932 m	930 m	928 s	938 w		$\nu_{\text{s}}(\text{B-O-O})$
872 w	870 w	867 m			
818 w	821 m	818 m			$\nu_{\text{s}}(\text{B-O-O})$
		789 w	768 w		
		741 w		714 w	
639 w	634 w	635 m	638 m	635 w	$\nu_{\text{p}}[\text{B}_3\text{O}_6(\text{OH})_6]^{2-} / \nu_{\text{p}}[\text{B}_3\text{O}_6(\text{OH})_4]^{-}$
558 w	566 w	563 s	566 m	565 m	$\nu_{\text{s}}[\text{B}_3\text{O}_6(\text{OH})_4]^{-}$
521 m	545 s	537 m	542 m	525 m	$\nu_{\text{p}}[\text{B}_3\text{O}_6(\text{OH})_4]^{-}$
		513 m	510 m		$\nu_{\text{p}}(\text{B}(\text{OH})_4^{-})$
449 s		484 m			$\delta(\text{B-O-O})$
		480 m			

^a pH of solutions at 298K

参 考 文 献

- [1] GAO Shi-Yang(高世扬), CHEN Jing-Qing(陈敬清), ZHENG Mian-Ping(郑绵平) *Advances in Science of China Chemistry*(中国科学进展), 1992, 4, 163.
- [2] GAO Shi-Yang(高世扬), XU Kai-Feng(许开芬), LI Gang(李 刚) *Huaxue Xuebao* (Chinese Chem. Acta), 1986, 44, 1229.
- [3] GAO Shi-Yang(高世扬), FEN Jiu-Ning(冯九宁) *Wuji Huaxue Xuebao* (Chinese J. Inorg. Chem.), 1992, 8(1), 68.
- [4] Maya L. *Inorg. Chem.*, 1976, 15, 2179.
- [5] Maeda M. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1979, 41, 1217.
- [6] Janda R., Heller G. Z. *Naturforsch.* 1979, 34B, 585.
- [7] Janda R., Heller G. *Spectrochim. Acta*, 1980, 36A, 997.
- [8] J. Li, Xia Sh. P., Gao Sh. Y. *Spectrochim. Acta*, 1995, 51A(4), 519.
- [9] Li Jun(李 军) *Ph. D. Dissertation, Lanzhou University*(兰州大学博士学位论文), 1994.

FT-IR SPECTROSCOPIC STUDY OF BORATE IN SUPERSATURATED SOLUTION OF SODIUM PENTABORATE

JIA Yong-Zhong^{1,2} GAO Shi-Yang^{1,2} XIA Shu-Ping^{1,2} LI Jun²

(¹Department of Chemistry, Lanzhou University, Lanzhou 730000)

(²Xi'an Branch, Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Sciences, Xi'an 710043)

FT-IR spectra of different boron-containing supersaturated aqueous solutions of sodium borate have been obtained and during acidification, the supersaturated solution that react with different amount of azeotropic hydrochloric acid was recorded by FT-IR spectroscope and pH meter respectively. The recorded frequencies of the borate aqueous solution subtract that of water as a blank value and their assignments were given. The results showed that there might exist various polyborate anions in the supersaturated solution and the transformation mechanism of polyborate ions was discussed.

Keywords: sodium pentaborate supersaturated solution FT-IR spectra polyborate ions