

硼酸镁过饱和水溶液稀释和酸化过程中的 Raman 光谱

贾永忠* 高世扬 夏树屏 周 园
(中国科学院青海盐湖研究所, 西宁 810008)

用纯水和恒沸点盐酸对六硼酸镁过饱和水溶液进行稀释和酸化, 使用激光 Raman 光谱记录反应过程。对光谱峰进行归属。讨论了溶液中含硼量和 pH 值对硼氧配阴离子存在形式的影响, 对多聚硼氧配阴离子在溶液中的存在形式及其相互作用机理进行了初步探讨。

关键词: Raman 光谱 硼酸镁 过饱和水溶液 多聚硼氧配阴离子
分类号: O642.4 O613.8 O641.13

高世扬等^[1, 2]在研究盐卤硼酸盐化学中发现, 稀释能够加速硼酸镁盐的结晶, 不同稀释度卤水室温放置相同时间和同一稀释度卤水在室温放置不同时间, 可以结晶析出不同的水合硼酸镁盐。并且在卤水与盐酸的反应中发现溶液的 pH 值在一定的阶段随着盐酸的加入反而升高。这些现象与卤水中硼氧配阴离子的存在形式和相互转化机理有关, 深入开展硼酸盐溶液结构化学研究对成盐地球化学和生命科学都有积极的意义。

硼酸盐水溶液中存在多聚硼氧配阴离子, 存在形式受到溶液 pH 值, 温度和浓度等因素的影响。近年来, FT-IR 和 Raman 光谱以及 ^{11}B NMR 波谱被用于硼酸盐水溶液结构化学研究^[3-9], 大部分硼酸盐溶解度很小, 在室温下饱和水溶液中硼氧配阴离子浓度低, 溶剂水对红外光谱测定存在明显的影响, 致使红外光谱中的多聚硼氧配阴离子特征峰信号被减弱甚至湮灭。我们曾报道了硼酸盐过饱和水溶液的振动光谱^[10-12]。Raman 光谱比相应的 FT-IR 光谱简单, 溶剂水在相应谱带中的影响较小, 在硼酸盐水溶液中明显存在不同聚合度硼氧配阴离子的特征峰。这就为三配位和四配位硼的振动谱带进行结构鉴定提供了可能。

1 实 验

1.1 试 剂

H_3BO_3 : 分析纯试剂(西安化学试剂厂), 水为二次蒸馏水。

MgO : 分析纯 $\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{MgCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (西安化学试剂厂) 在 873K 热分解 3h 得到具有溶解活性的 MgO 。

恒沸盐酸: 体积比 1:1 的分析纯浓盐酸和水的溶液, 在 750mmHg 下蒸馏, 收集沸点为 382.1K 的恒沸盐酸溶液, 组成为 20.20% HCl。

1.2 样品配制

为考察稀释和酸化的影响, 取六硼酸镁过饱和水溶液用蒸馏水稀释, 及与恒沸盐酸反应过

收稿日期: 2000-12-20。收修改稿日期: 2001-03-12。

国家自然科学基金资助课题(No. 29971032)。

* 通讯联系人。

第一作者: 贾永忠, 男, 32 岁, 博士, 副研究员; 研究方向: 硼酸盐化学。

程中的不同溶液 b, b-1, b-2, b-3, b-4, 记录 Raman 光谱。

六硼酸镁过饱和水溶液^[13]:

(b) 取 10.8g MgO 和 131.0g H₃BO₃ 溶于 400mL 水, 在带有回流冷凝器的烧瓶中, 加热沸腾回流 8 小时, 趁热过滤, 清液冷却至 298K。

稀释获得的不同溶液:

(b-1) 298K 下, 向 10mL b 液中缓慢滴加 3.8mL H₂O, 搅拌混合均匀。

(b-2) 298K 下, 向 10mL b 液中缓慢滴加 18.4mL H₂O, 搅拌混合均匀。

酸化获得的不同溶液:

(b-3) 298K 下, 向 20mL b 液中缓慢滴加 0.5mL 恒沸盐酸, 搅拌均匀后, 通过 4 号玻砂过滤头得到的清液。

(b-4) 298K 下, 向 20mL b 液中缓慢滴加 1.2mL 恒沸盐酸, 搅拌均匀后, 通过 4 号玻砂过滤头取得的清液。

1.3 化学分析

硼采用甘露醇-氢氧化钠滴定^[14], 镁离子用标准 Na-EDTA 溶液进行络合滴定^[14]。

1.4 仪器

pH 酸度计: PHS-10A 型(浙江萧山科学仪器厂), 231 型玻璃电极和 232 型甘汞电极(上海科学仪器厂), 每次使用前用标准缓冲溶液进行标定^[14]。

Raman 光谱仪: SPEX1403, 使用 Pyrex 玻璃毛细管装载样品, 氩离子激光光源波长 514.5nm, 功率 200mW。

2 结果与讨论

2.1 六硼酸镁过饱和水溶液及其稀释液的 Raman 光谱

六硼酸镁过饱和水溶液及其稀释液的 pH 和化学组成列于表 1, Raman 光谱的峰频率及其初步归属列于表 2。

表 1 稀释液样品的 pH 值和化学分析结果
Table 1 Chemical Analysis (wt%) and pH of Solutions

No.	pH	concentration / wt%			B ₂ O ₃ /MgO / (mol/mol)
		B ₂ O ₃ / %	Mg ²⁺ / %	MgO / %	
b	6.26	13.36	1.14	1.89	4.09:1
b-1	6.68	9.93	0.84	1.40	4.11:1
b-2	7.32	5.03	0.43	0.71	4.10:1
b-3	5.96	12.01	1.12	1.49	4.67:1
b-4	5.63	9.88	1.10	1.15	4.97:1

水合硼酸盐的表示式为: $a\text{B}_2\text{O}_3 \cdot b\text{MO} \cdot c\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Ca}, \text{Mg} \cdots$)。硼酸镁盐在水溶液中与少量盐酸会发生以下反应:



因此, 滴加盐酸于 b 液中得到的溶液 b-3, b-4 液, 每析出 2mol 硼酸应有 1mol 氧化镁转化为氯化镁, 硼酸由溶液中析出镁离子留于溶液中, 溶液中总的镁离子量变化不大, 但三氧化二硼与氧化镁的摩尔比会增大。

从表 2 中结果可以看到, 多聚硼氧配阴离子随着总硼浓度和 pH 值的变化, 其特征峰频率

表 2 样品的 Raman 光谱峰频率

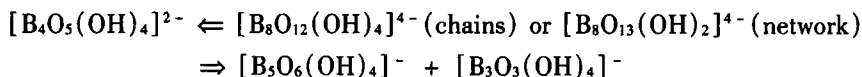
Table 2 Observed Frequencies of Raman Spectra of Solutions

b	b-1	b-2	b-3	b-4	assignment
1643m			1648w		$\delta(\text{H-O-H})$
1617m	1620m		1619w	1625w	$\delta(\text{H-O-H})$
1598w		1601w			$\delta(\text{H-O-H})$
	1477w				
		1368w			
		1344w			
	1308w				
1179w		1184w			$\delta(\text{B-O-H})$
1104w					$\delta(\text{B-O-H})$
995w	997w				$[\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_4]^-$
964w					$[\text{B}_6\text{O}_7(\text{OH})_6]^{2-}$
915w			915w		$[\text{B}_3\text{O}_6(\text{OH})_4]^-$
872vs	873vs	871s	872vs	872vs	$\text{B}(\text{OH})_3$
836w					
		801w			
770w	765w		760m	758bm	$[\text{B}_3\text{O}_6(\text{OH})_4]^-$
		755w			$[\text{B}(\text{OH})_4]^-$
700w	691w	700w			$[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4]^{2-}$
627m	621w		621bm	625w	$[\text{B}_6\text{O}_7(\text{OH})_6]^{2-}$
616m		609bm	613bm		$[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4]^{2-}$
603m	605bw		605bm	606bm	$[\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_4]^-$
565w	565w		565w		$[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4]^{2-}$
526m	526w		525m	526m	$[\text{B}_3\text{O}_6(\text{OH})_4]^-$
482w	481w		488w		$[\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_4]^-$
		471w			
450w	457w				$[\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_4]^-$
424w	430w	417w	424w		$[\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_4]^-$

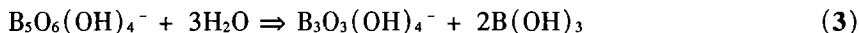
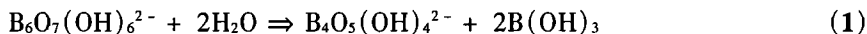
b = broad, m = middle, s = strong, v = very, w = weak

有着明显变化。硼氧配阴离子的 Raman 特征峰在低波数范围内能够更清晰地显现出来。与 Maya^[5] 和 Maeda^[6] 所得结果进行比较, 可以认为: $424 \sim 430\text{cm}^{-1}$, $450 \sim 458\text{cm}^{-1}$, $481 \sim 482\text{cm}^{-1}$, $603 \sim 606\text{cm}^{-1}$, $995 \sim 997\text{cm}^{-1}$ 为 $[\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_4]^-$ 的振动频率; 565cm^{-1} , $609 \sim 616\text{cm}^{-1}$, $691 \sim 700\text{cm}^{-1}$ 为 $[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4]^{2-}$ 的振动频率; $525 \sim 526\text{cm}^{-1}$, $760 \sim 770\text{cm}^{-1}$, 915cm^{-1} 为 $[\text{B}_3\text{O}_6(\text{OH})_4]^-$ 的振动频率; $621 \sim 627\text{cm}^{-1}$ 为 $[\text{B}_6\text{O}_7(\text{OH})_6]^{2-}$ 的振动频率; $\text{B}(\text{OH})_3$ 分子的振动频率 $871 \sim 873\text{cm}^{-1}$ 最强而且易于识别; 值得注意的是 $[\text{B}(\text{OH})_4]^-$ 的振动频率为 $750 \sim 755\text{cm}^{-1}$, 与五硼氧配阴离子的振动频率 $760 \sim 770\text{cm}^{-1}$ 很接近。三硼氧配阴离子 $603 \sim 606\text{cm}^{-1}$, 四硼氧配阴离子 $609 \sim 616\text{cm}^{-1}$ 和六硼氧配阴离子特征峰 $620 \sim 627\text{cm}^{-1}$ 比较接近不易区分和识别。

制备的过饱和溶液, B_2O_3 与 MgO 摩尔比例接近 4:1, 而在溶液光谱中却未观测到八硼氧配阴离子的特征谱峰。在固体硼酸盐中, 八硼氧配阴离子可以链状和网状结构存在。在溶液中八硼氧配阴离子可能比较容易解聚而形成比较稳定的五硼, 四硼和三硼氧配阴离子。

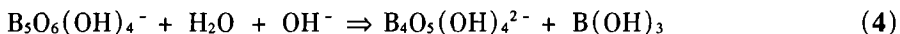


水溶液中, 较大的总硼浓度和较高的阳离子含量使得聚合度较大的五硼和六硼氧配阴离子 Raman 特征峰强而明显。过饱和溶液 b 至 b-1, b-2 液样, 随着稀释度增大, 总硼浓度逐渐降低, pH 值升高。五硼和六硼多聚硼氧配阴离子发生下列解聚反应, 特征峰 526, 620, 765, 915 cm^{-1} 相对减弱甚至湮没。



同时三硼氧配阴离子由于六硼氧配阴离子的解聚而浓度相对不变或增加, 因此特征峰强度近于不变甚至有所增强; 四硼氧配阴离子由于溶液碱性增强, 使得五硼和三硼氧配阴离子容易转变为四硼氧配阴离子致使浓度增加, 特征峰增强变宽, 出现 610, 700 cm^{-1} 频率峰甚至增强。在 b-2 液中表现为 609 cm^{-1} 。B(OH) $_4^-$ 特征峰 755 cm^{-1} 出现并增强。而酸性较强时, B(OH) $_4^-$ 特征峰 755 cm^{-1} 会消失, 很容易将出现的五硼氧配阴离子特征峰 765 cm^{-1} 认为是 B(OH) $_4^-$ 的特征峰。

溶液碱性增强, 有利于:



三硼氧配阴离子不象其它多聚硼氧配阴离子那样易于解聚, 特征峰一直保持基本不变。碱性条件下, 由于羟基浓度增大, 1000 cm^{-1} ~ 1650 cm^{-1} 谱带中的 H-O-H 和 B-O-H 振动峰变得更为复杂。

2.2 硼酸镁过饱和水溶液及其酸化液的 Raman 光谱

硼酸镁过饱和水溶液及其盐酸酸化液 b-3, b-4 的 Raman 光谱峰频率及初步归属结果列于表 2。

金属阳离子在溶液中的含量对硼氧配阴离子的存在形式也有影响。高含量的金属阳离子有利于聚合度较高的硼氧配阴离子的稳定存在。b-3, b-4 液是由 b 液滴加盐酸而得, 加入盐酸后硼以硼酸形式析出而镁并不析出, 溶液中镁离子的量变化不大, 所以 b, b-3, b-4 液由于阳离子含量较高使得六硼氧配阴离子也较稳定, 表现为较强的三硼氧配阴离子和六硼氧配阴离子的特征峰 605, 627 cm^{-1} , 五硼氧配阴离子特征峰 526, 760 cm^{-1} 强度不变。该溶液在放置后析出固相经 X-射线粉末衍射和化学分析, 结果表明为六硼酸镁盐。从过去的研究结果也可以看出, 在 MgO-B $_2$ O $_3$ -MgCl $_2$ -H $_2$ O 体系中, 高 MgCl $_2$ 浓度总是有利于高聚合度硼氧配阴离子的存在而析出六硼酸盐^[15-17]。比较 b 液及其稀释和酸化溶液, 阳离子含量和总硼浓度最低的 b-2 液, 表现为较强的三硼和四硼氧配阴离子的特征峰, 由于相互重叠表现为 609 cm^{-1} 的宽峰, 该溶液在放置后析出固相经 X-射线粉末衍射和化学分析, 结果表明为四硼酸盐。

酸化液 b-3 和 b-4 液的酸性比硼酸镁过饱和水溶液 b 液略有增强, 有利于四硼氧配阴离子向五硼和三硼氧配阴离子转化, 发生反应 (4), (5), (6) 的逆过程。加之阳离子浓度效应, b-3, b-4 液的四硼氧配阴离子 Raman 特征峰 616 cm^{-1} 随之变弱, 其它特征峰变化不大。光谱中三硼氧配阴离子特征峰 603 ~ 606 cm^{-1} , 四硼氧配阴离子特征峰 609 ~ 613 cm^{-1} 和六硼氧配阴离子特征峰 620 ~ 627 cm^{-1} 比较接近而不易区分, 相互叠加而表现为较宽谱带的频率峰。三硼氧配阴离子在酸性条件下部分转化为硼酸, 而多聚硼氧配阴离子解聚时会生成三硼氧配阴离子, 因

此三硼氧配阴离子特征峰只是有所减弱但不会消失。

酸性条件下, 由于 H^+ 与 OH^- 的反应, 使得 $1000\text{cm}^{-1} \sim 1650\text{cm}^{-1}$ 间的 H-O-H 和 B-O-H 的振动峰减弱甚至消失。

在过饱和硼酸盐水溶液中, 硼氧配阴离子之间相互作用和转化, 与溶液酸碱性 (pH 值) 有很大关系。弱酸性条件下有利于六硼氧配阴离子和五硼氧配阴离子的形成和稳定存在。碱性条件下, 四硼氧配阴离子可以稳定存在。同时, 高含量的金属阳离子有利于高聚度硼氧配阴离子的稳定存在。因此在制备六硼酸盐和五硼酸盐时, 必须在弱酸性和高硼含量溶液中进行结晶, 而四硼酸盐需要在碱性条件下才有利于结晶。在盐湖成盐地球化学研究中, 硼酸盐矿物的沉积不仅与卤水含硼量, 卤水温度, pH 有关, 而且与卤水中阳离子含量等因素也有密切关系。

参 考 文 献

- [1] GAO Shi-Yang(高世扬), XU Kai-Feng(许开芬), LI Gang(李 刚) *Huaxue Xuebao (Acta Chimica Sinica)*, **1986**, **44**, 1229.
- [2] GAO Shi-Yang(高世扬), FEN Jiu-Ning(冯九宁) *Wuji Huaxue Xuebao (Chinese J. Inorg. Chem.)*, **1992**, **8**(1), 68.
- [3] Michail G. Valyashko, Elena V. Wlassowa *Jena Review*, **1969**, **14**(1), 3.
- [4] Ralf Janda, Gert Heller *Spectrochimica Acta*, **1980**, **36A**, 997.
- [5] Maya L. *Inorg. Chem.*, **1976**, **15**, 2179.
- [6] Maeda M. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **1979**, **41**, 1217.
- [7] LI Wu, GAO Shi-Yang, XIA Shu-Ping *J. Indian Chem. Soc.*, **1997**, **74**, 525.
- [8] Koji Ishihara, Akira Nagasawa *Inorg. Chem.*, **1994**, **33**, 3811.
- [9] Muller D., Grimmer A. R. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1993**, **619**, 1262.
- [10] JIA Yong-Zhong(贾永忠), GAO Shi-Yang(高世扬), XIA Shu-Ping(夏树屏), LI Jun(李 军) *Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao (Chemical Journal of Chinese Universities)*, **2001**, **22**(1), 99.
- [11] JIA Yong-Zhong, GAO Shi-Yang, XIA Shu-Ping, LI Jun *Spectrochimica Acta (Part A)*, **2000**, **56**, 1291.
- [12] JIA Yong-Zhong(贾永忠), GAO Shi-Yang(高世扬), XIA Shu-Ping(夏树屏), LI Jun(李 军) *Wuji Huaxue Xuebao (Chinese Journal of Inorganic Chemistry)*, **1999**, **15**(6), 766.
- [13] LI Jun(李 军) *Ph. D. Dissertation, Lanzhou University*(兰州大学博士学位论文), **1994**.
- [14] The Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Sciences(中科院盐湖研究所) *The Analytic Methods of Brine and Salts*(卤水和盐的分析方法), Beijing Science Press, **1988**, p47 ~ 57, p325.
- [15] GAO Shi-Yang(高世扬), CHEN Xue-An(陈学安), XIA Shu-Ping(夏树屏) *Huaxue Xuebao (Acta Chimica Sinica)*, **1990**, **48**, 1049.
- [16] GAO Shi-Yang(高世扬), YAO Zhan-Li(姚占力), XIA Shu-Ping(夏树屏) *Huaxue Xuebao (Acta Chimica Sinica)*, **1994**, **52**, 10.
- [17] GAO Shi-Yang(高世扬), YAO Zhan-Li(姚占力), XIA Shu-Ping(夏树屏) *Yanhu Yanjiu (J. Salt Lake Science)*, **1993**, **1**(3), 14.

Raman Spectroscopy of Supersaturated Solution of Magnesium Borate during Dilution and Acidification

JIA Yong-Zhong GAO Shi-Yang XIA Shu-Ping ZHOU Yuan

(*Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Sciences, Xining 810008*)

Supersaturated aqueous solution of magnesium borate, and its acidized solutions with azeotropic hydrochloric acid, and its diluted solutions with water have been recorded by Raman spectroscopy. The results showed that there exist various polyborate anions in the supersaturated aqueous solutions. The transformations of polyborate ions would be happened in these solutions. Assignments of the recorded frequencies of the borate aqueous solution were given. Boron containing, cation containing and pH of solution are mainly effective on the formations of polyborate anions. Interaction mechanism of polyborate ions in supersaturated solution was discussed.

Keywords: Raman spectroscopy magnesium borate supersaturated solution
polyborate ion