

水合硼酸盐结晶过程中液相的红外光谱

贾永忠* 周园 高世扬

(中国科学院青海盐湖研究所, 西宁 810008)

使用差示红外光谱的方法记录了 $\text{MgB}_4\text{O}_7 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{NaB}_5\text{O}_8 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{MgB}_6\text{O}_{10} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{MgB}_6\text{O}_{10} \cdot 7.5\text{H}_2\text{O}$ 过饱和水溶液结晶析出相应固相时液相中多聚硼氧配阴离子的变化。结果得出, 硼酸盐水溶液的红外光谱在 $800 \sim 1000\text{cm}^{-1}$ 波数范围内, 存在多种多聚硼氧配阴离子的特征峰, 并对振动光谱频率进行了归属。870, 810cm^{-1} 为三硼氧配阴离子特征峰; 844cm^{-1} 为四硼氧配阴离子特征峰; 929cm^{-1} 为五硼氧配阴离子特征峰; 959cm^{-1} 为六硼氧配阴离子的特征峰。

关键词: 红外光谱 水合硼酸盐 多聚硼氧配阴离子 结晶
分类号: O642.4 O613.8 O641.13

硼氧配阴离子在含硼卤水中的行为和存在形式在地球科学, 生命科学和工业生产中具有重要意义。由于影响溶液中硼氧配阴离子存在形式的因素较多(如温度, pH 值, 含硼浓度和存在的阳离子及其浓度等), 且硼氧配阴离子间存在相互作用和转化。因而了解硼在溶液中的存在形式较为困难。1964 年开始, 人们就用热化学, 冰点降低, 溶解度, pH 值等证明溶液中存在多聚硼氧配阴离子^[1]。随着光谱技术的发展, 红外、喇曼光谱和核磁共振谱应用于溶液中硼氧配阴离子的研究, 振动光谱对于浓度较低的硼酸盐水溶液监测结果不很清晰, 而对于浓度较高的硼酸盐水溶液结果则很好。

冉新权等研究卤水及稀释液结晶过程中液相喇曼光谱时认为, 结晶析出多水硼镁石 $2\text{MgO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ 的溶液中并不存在多水硼镁石晶体盐中的 $[\text{B}_6\text{O}_7(\text{OH})_8]^{4-}$ 离子^[2]。他们认为这与文献^[3]中的“某些络合硼酸盐能由溶液中沉淀或结晶出来, 但不能构成相应阴离子在溶液中存在的证据”是一致的。他们认为难以用液相振动光谱对结晶过程进行研究。高世扬指出稀释可以加速镁硼酸盐的结晶, 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, 都可以结晶析出不同的水合硼酸镁盐^[4], 因而对镁硼酸盐结晶过程中硼氧配阴离子存在形式的研究十分重要。我们对不同硼酸盐过饱和水溶液及其稀释和酸化过程的振动光谱进行过研究^[5~7]。本文对硼酸盐过饱和溶液结晶析出过程中的液相红外光谱进行研究, 初步获得某些液相中硼氧离子存在形式与析出固相的关系。

1 实验部分

1.1 过饱和硼酸盐水溶液的制备

$\text{MgB}_4\text{O}_7 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{NaB}_5\text{O}_8 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{MgB}_6\text{O}_{10} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 过饱和水溶液的制备参见文献^[6~8]。

$\text{MgB}_6\text{O}_{10} \cdot 7.5\text{H}_2\text{O}$ 过饱和水溶液是由合成 $\text{MgB}_6\text{O}_{10} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ^[9] 后的母液, 继续在室温下放置

收稿日期 2001-03-14。收修改稿日期: 2001-06-05。

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。

结晶析出 $\text{MgB}_6\text{O}_{10} \cdot 7.5\text{H}_2\text{O}$ 时的溶液。

1.2 化学分析和光谱分析

化学分析和析出固体物相鉴定参见文献^[6~8]。

红外光谱仪: Nicolet 170SX 使用锗单晶片作为水溶液样品载片。所有样品在室温 ($298 \pm 1\text{K}$) 进行 FT-IR 光谱测试的同时, 记录纯水的 FT-IR 光谱, 并将其作为背景底值扣除, 获得溶液中的硼氧配阴离子的 FT-IR 光谱。

2 结果和讨论

表 1~4 分别为 $\text{MgB}_4\text{O}_7 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{NaB}_5\text{O}_8 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{MgB}_6\text{O}_{10} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{MgB}_6\text{O}_{10} \cdot 7.5\text{H}_2\text{O}$ 结晶过程中液相红外光谱的频率、强度及归属。

表 1 $\text{MgB}_4\text{O}_7 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 结晶过程中液相 FT-IR 光谱的振动频率、强度及归属

Table 1 Frequencies of FT-IR Spectra of Solutions during Crystallization of $\text{MgB}_4\text{O}_7 \cdot 9\text{H}_2\text{O}^*$

pre-crystal.	in-crystal.	post-crystal.	assignment
1640w	1660m	1638w	$\delta(\text{H-O-H})$
1422m	1427m	1417s	$\nu_{\text{as}}(\text{B}_{(3)}\text{-O})$
1340m	1349w		
1148bm	1163bw	1135w	$\delta(\text{B-O-H})$
	844m	842vw	$[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4]^{2-}$
	752m	763w	
641w	644s	642m	$[\text{B}_6\text{O}_7(\text{OH})_6]^{2-} / [\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_4]^-$
569m	562s	565m	$[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4]^{2-}$
512m	516s	519m	$[\text{B}(\text{OH})_4]^-$
438s	420s	462m	$\delta(\text{B}_{(4)}\text{-O})$

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

$\text{B}_{(3)}\text{-O}$ stands for three coordinate boron (Δ)

$\text{B}_{(4)}\text{-O}$ stands for four coordinate boron ($\square$)

表 2 $\text{NaB}_5\text{O}_8 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 结晶过程中液相 FT-IR 光谱的振动频率、强度及归属

Table 2 Frequencies of FT-IR Spectra of Solutions during Crystallization of $\text{NaB}_5\text{O}_8 \cdot 5\text{H}_2\text{O}^*$

pre-crystal.	in-crystal.	post-crystal.	assignment
	1661w		$\delta(\text{H-O-H})$
1419s	1420s	1419s	$\nu_{\text{as}}(\text{B}_{(3)}\text{-O})$
1333s	1332s	1332s	
1164m	1165s	1160bm	$\delta(\text{B-O-H})$
1095bm	1093vw	1096bm	
1036vw	1028vw		
932m	929s		$[\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4]^-$
872vw	868m		$[\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_4]^-$
818w	819m	817w	$[\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_4]^-$
639vw	634w		$[\text{B}_6\text{O}_7(\text{OH})_6]^{2-} / [\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_4]^-$
559w	553w	566w	$[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4]^{2-}$
521w		540w	$[\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4]^-$
	514w	516w	$[\text{B}(\text{OH})_4]^-$
449w	441w	461m	$\delta(\text{B}_{(4)}\text{-O})$
420m	419m		

*: See table 1

表 3 $\text{MgB}_6\text{O}_{10} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 结晶过程中液相 FT-IR 光谱的振动频率、强度及归属Table 3 Frequencies of FT-IR Spectra of Solutions during Crystallization of $\text{MgB}_6\text{O}_{10} \cdot 7\text{H}_2\text{O}^*$

pre-crystal.	in-crystal.	post-crystal.	assignment
1421s	1421s	1419s	$\nu_{\text{as}}(\text{B}_{(3)}\text{-O})$
1341s	1341s	1330s	
1147bm	1153bm		$\delta(\text{B-O-H})$
	1096vw		
	1042vw	1049bm	
	929m		$[\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4]^-$
869w	870m		$[\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_4]^-$
816w	817m		$[\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_4]^-$
637vw	638w	641m	$[\text{B}_6\text{O}_7(\text{OH})_6]^{2-} / [\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_4]^-$
567w	565m	564m	$[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4]^{2-}$
533w	529m		$[\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4]^-$
		516m	$[\text{B}(\text{OH})_4]^-$
449w	456m	443s	$\delta(\text{B}_{(4)}\text{-O})$
420m	423s	424s	

*: See table 1

表 4 $\text{MgB}_6\text{O}_{10} \cdot 7.5\text{H}_2\text{O}$ 结晶过程中液相 FT-IR 光谱的振动频率、强度及归属Table 4 Frequencies of FT-IR Spectra of Solutions during Crystallization of $\text{MgB}_6\text{O}_{10} \cdot 7.5\text{H}_2\text{O}^*$

pre-crystal.	in-crystal.	post-crystal.	assignment
1675s	1672s	1675m	$\delta(\text{H-O-H})$
1613s	1617s	1609w	
1409w		1412w	$\nu_{\text{as}}(\text{B}_{(3)}\text{-O})$
1343s	1341s	1350w	
1237bm	1238s		
1120w			$\delta(\text{B-O-H})$
1035w			
	959m		$[\text{B}_6\text{O}_7(\text{OH})_6]^{2-}$
	911m		$[\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4]^-$
872vw	871m		$[\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_4]^-$
	808w		$[\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_4]^-$
		695w	
606w	598m	602s	$[\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_4]^-$
538w	544w	544w	$[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4]^{2-}$
514w			$[\text{B}(\text{OH})_4]^-$
	491m	487s	$\delta(\text{B}_{(4)}\text{-O})$
442s	463m	387s	

*: See table 1

上述所有溶液的红外光谱在波数 $300 \sim 800\text{cm}^{-1}$ 和 $1000 \sim 1600\text{cm}^{-1}$ 范围间无明显差别, 与它们在稀释和酸化过程中记录结果相似^[6~8], 溶液中存在多种多聚硼氧配阴离子。

$300 \sim 800\text{cm}^{-1}$ 波带被普遍认为是硼氧配阴离子的特征谱区, 而在结晶过程中光谱发生明显变化的则是在 $800 \sim 1000\text{cm}^{-1}$ 范围。从表 1 的 $\text{MgB}_4\text{O}_7 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 过饱和溶液结晶过程结果可以看到, 在结晶过程的液相光谱中出现较强的 844cm^{-1} 峰。到固相全部析出后, 844cm^{-1} 峰才近于消失。对于 $\text{NaB}_5\text{O}_8 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{MgB}_6\text{O}_{10} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 的结晶过程, 在固相结晶析出过程的液相光谱中出现了较强的 $929, 870, 810\text{cm}^{-1}$ 峰。至到固相全部析出后, 这些峰又消失。 $\text{MgB}_6\text{O}_{10} \cdot 7.5\text{H}_2\text{O}$ 结晶过程中出现 959cm^{-1} 峰, 同样在开始析出固相时出现, 固相析出结束时消失。将这

些固相析出时液相中出现的峰与已知晶体结构的硼酸盐振动光谱比较很容易发现, 四硼酸盐晶体红外光谱中, 如 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, $\text{NaB}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{LiB}_4\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{MgB}_4\text{O}_7 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, 在 844cm^{-1} 峰附近都出现有很强的峰; 五硼酸盐, 如 $\text{LiB}_5\text{O}_8 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{KB}_5\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{NH}_4\text{B}_5\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{NaB}_5\text{O}_8 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 929cm^{-1} 峰则是最强的; 六硼酸盐, 如 $\text{MgB}_6\text{O}_{10} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{MgB}_6\text{O}_{10} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{MgB}_6\text{O}_{10} \cdot 7.5\text{H}_2\text{O}$, $\text{CaB}_6\text{O}_{10} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{CaB}_6\text{O}_{10} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 在 959cm^{-1} 峰附近都出现有强度很大的峰; 同样三硼酸盐, 如 Inderite, $\text{Mg}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 17\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 17\text{H}_2\text{O}$, $870, 810\text{cm}^{-1}$ 峰具有较大的峰强度。对于水合硼酸盐晶体, 文献中^[10]将它们分别归属为: $870, 844, 810\text{cm}^{-1}$ 为 $\text{B}_{(4)}\text{-O}$ 键的对称伸缩振动。 $959, 929\text{cm}^{-1}$ 为 $\text{B}_{(3)}\text{-O}$ 键的对称伸缩振动。这些峰在过饱和态和平衡态时的液相中都没有出现, 而在结晶过程中却明显地出现。不能简单的被认为是 $\text{B}_{(4)}\text{-O}$ 或 $\text{B}_{(3)}\text{-O}$ 键的振动峰。硼酸盐由过饱和溶液中结晶析出时, 过饱和溶液中多种硼氧配阴离子应向析出晶体所含的硼氧配阴离子转化。因此可以认为, 在红外光谱的 $800 \sim 1000\text{cm}^{-1}$ 范围内, 水溶液中同样存在多聚硼氧配阴离子的特征峰。 $870, 810\text{cm}^{-1}$ 为三硼氧配阴离子特征峰; 844cm^{-1} 为四硼氧配阴离子特征峰; 929cm^{-1} 为五硼氧配阴离子特征峰; 959cm^{-1} 为六硼氧配阴离子的特征峰。

在结晶过程这种动态状况下的红外光谱研究更能够显示硼氧配阴离子在溶液中的存在形式和作用机理。可以看出, 硼氧配阴离子之间存在相互作用和转化, 在 $\text{NaB}_5\text{O}_8 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{MgB}_6\text{O}_{10} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 结晶过程中的振动光谱, 同时出现有五硼和三硼氧配阴离子特征峰 $929, 870, 810\text{cm}^{-1}$ 。在 $\text{MgB}_6\text{O}_{10} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 结晶过程中的光谱却没有象 $\text{MgB}_6\text{O}_{10} \cdot 7.5\text{H}_2\text{O}$ 出现有 959cm^{-1} 峰。可以认为, 由于测试手段和仪器灵敏度等原因, 并不是水溶液中所有的硼氧配阴离子特征吸收光谱都能够被记录到。如同多水硼镁石溶液中并不出现 $[\text{B}_6\text{O}_7(\text{OH})_8]^{4-}$ 离子特征峰^[2,3], 但不能证明溶液中不存在这种离子。在 $\text{MgB}_6\text{O}_{10} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 中出现五硼氧配阴离子峰 929cm^{-1} , 这说明五硼和六硼氧配阴离子之间的转化和相互依存关系。

$\text{MgB}_6\text{O}_{10} \cdot 7.5\text{H}_2\text{O}$ 结晶过程, 使用的体系为析出 $\text{MgB}_6\text{O}_{10} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 后的母液, 再观测 $\text{MgB}_6\text{O}_{10} \cdot 7.5\text{H}_2\text{O}$ 的析出过程。虽然 $\text{MgB}_6\text{O}_{10} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{MgB}_6\text{O}_{10} \cdot 7.5\text{H}_2\text{O}$ 都是六硼酸盐, 但它们的硼氧配阴离子结构不同。 $\text{MgB}_6\text{O}_{10} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 中硼氧配阴离子为 $[\text{B}_5\text{O}_8(\text{OH})\text{B}(\text{OH})_3]^{2-}$, $\text{MgB}_6\text{O}_{10} \cdot 7.5\text{H}_2\text{O}$ 中则为 $[\text{B}_6\text{O}_7(\text{OH})_6]^{2-}$ 。因此, 也可以看出, 五硼和六硼氧配阴离子结构相近, 在溶液中容易相互转化。

使用红外光谱对水合硼酸盐过饱和水溶液结晶析出相应固相时液相中多聚硼氧配阴离子的变化进行观测, 并与已知水合硼酸盐晶体红外光谱对比分析, 可以得出, 硼酸盐水溶液红外光谱, $800 \sim 1000\text{cm}^{-1}$ 波数范围内, 存在多种多聚硼氧配阴离子的特征峰。 $870, 810\text{cm}^{-1}$ 为三硼氧配阴离子特征峰; 844cm^{-1} 为四硼氧配阴离子特征峰; 929cm^{-1} 为五硼氧配阴离子特征峰; 959cm^{-1} 为六硼氧配阴离子的特征峰。这些峰的归属对研究硼酸盐水溶液中硼氧配阴离子的存在形式和相互转化、作用提供了依据。

参 考 文 献

- [1] Adams R. M. *Boron, Metallo-Boron Compounds and Boranes*, Inter. Publishers: New York, 1964, p53.
- [2] RAN Xing-Quan (冉新权), LI Hong-Zheng (李宏珍) *Xibei Daxue Xuebao (Journal of Northwest University)*, 1990, 20(Supplement), 119.

- [3] Cotton F. A., Wilkinson G. *Advanced Inorganic Chemistry*, 3rd Ed., Printed in United States of America, 232.
- [4] GAO Shi-Yang(高世扬), XU Kai-Feng(许开芬), LI Gang(李刚), FENG Jiu-Ning(冯九宁) *Huaxue Xuebao* (*Acta Chimica Sinica*), **1986**, **44**, 1229.
- [5] 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.
- [6] JIA Yong-Zhong, GAO Shi-Yang, XIA Shu-Ping, LI Jun *Spectrochimica Acta Part A*, **2000**, **56**, 1291.
- [7] 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.
- [8] JIA Yong-Zhong(贾永忠) *Ph. D. Dissertation, Lanzhou University*(兰州大学博士学位论文), **2000**.
- [9] Gao S. Y., Xiao G. Y., Xia S. P. *Thermochimica Acta*, **1990**, **169**, 311.
- [10] Li J., Xia S. P., Gao S. Y. *Spectrochim. Acta*, **1995**, **51A**(4), 519.

FT-IR Spectroscopy of Crystallizing Solution of Borates

JIA Yong-Zhong* ZHOU Yuan GAO Shi-Yang

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

During crystallization of $\text{MgB}_4\text{O}_7 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{NaB}_5\text{O}_8 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{MgB}_6\text{O}_{10} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ and $\text{MgB}_6\text{O}_{10} \cdot 7.5\text{H}_2\text{O}$, the structures of their mother liquors have been studied by differential FT-IR spectra. There exist characteristic frequencies of polyborate anions in zone of $800 \sim 1000\text{cm}^{-1}$. The recorded frequencies of the borate aqueous solutions were assigned. The peaks of 870 , 810cm^{-1} were characteristic of triborate anion, and those of 844 , 929 and 959cm^{-1} were characteristic of *tetra*-, *penta*- and *hexa*-borate, respectively.

Keywords: FT-IR spectra hydrated borate polyborate ions crystallization