

研究简报

 $A_2Ca[B_4O_5(OH)_4]_2 \cdot 8H_2O$ (A = Rb, Cs) 硼酸盐复盐的合成与表征朱黎霞¹ 岳涛² 高世扬^{*1,2} 夏树屏¹⁽¹⁾ 中国科学院青海盐湖研究所西安二部, 西安 710043)⁽²⁾ 兰州大学化学系, 兰州 730000)关键词: 铷(铯)硼酸盐复盐 合成 物化表征
分类号: O614.1 O614.2 O613.8^{*1}

硼酸盐晶体结构复杂, 因此出现了许多具有特殊物理性能的晶体功能材料^[1,2], 尤其是重稀碱金属硼酸盐(或复盐), 如 CsLiB₆O₁₀^[3]、LiRbB₄O₇^[4] 和 CsB₃O₅(CBO)^[5] 都是非线性光学材料。一些学者对铷、铯的偏硼酸盐、四硼酸盐和五硼酸盐的合成、性质及晶体结构等进行过研究^[6-9]。硼酸盐复盐, 大多为碱金属和碱土金属、碱金属和碱金属及碱土金属和碱土金属的硼酸盐^[10], 如自然界存在的钠硼解石 {NaCa[B₅O₆(OH)₆] · 5H₂O}、硼钠镁石 {Na₂Mg[B₆O₈(OH)₄]₂ · 6H₂O}、水方硼石 {CaMg[B₆O₈(OH)₆] · 3H₂O} 和水硼镁钙石 {CaMg[B₃O₃(OH)₅]₂ · 6H₂O} 等^[11]。重稀碱金属 (Rb, Cs) 的水合硼酸盐复盐仅见 Ali 等^[12] 报道的 NaRb[B₄O₅(OH)₄] · 4H₂O。本文合成了新的铷(铯)硼酸盐复盐 Rb₂Ca[B₄O₅(OH)₄]₂ · 8H₂O 和 Cs₂Ca[B₄O₅(OH)₄]₂ · 8H₂O, 对其组成, 物理化学性质进行了研究, 获得一些新结果。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

Rb₂CO₃ 和 Cs₂CO₃ (江西锂厂生产) 经原子吸收光谱法测定杂质离子含量 (Li⁺, K⁺) 不超过 0.5%。H₃BO₃ (西安化学试剂厂生产) 和 CaCl₂ (北京化学试剂厂生产) 均为分析纯试剂。

X-射线粉末衍射仪为日本理学 D/MAX-3C, Cu K α , 工作电压 40kV, 扫描速度为 3° · min⁻¹。

收稿日期: 2002-05-27。收修改稿日期: 2002-07-01。

国家自然科学基金资助项目 (No. 29971032)。

* 通讯联系人。E-mail: gsyabc@pub.xaonline.com

第一作者: 朱黎霞, 女, 36 岁, 在职博士生; 研究方向: 硼酸盐化学。

FT-IR 光谱和 Ramam 光谱分别采用 Nicolet 公司的 NEXUS 670 和 Almega Dispersive Raman (将样品放在显微镜下, 放大倍数为 500X, 将光点聚焦在样品表面上, 激光发光波长 532nm, 狭缝宽度为 25 μ m)。

热分析仪为德国 NETZSCH-Geratebas 公司的 STA449C (N₂ 气氛, 升温速率为 10°C · min⁻¹)。

1.2 硼酸盐复盐的合成

称取 46.2g Rb₂CO₃ 和 53.0g H₃BO₃ 加入到 300 mL 水中加热溶解, 待溶液澄清后, 继续加热 15min, 使 CO₂ 完全释放, 将研细的 23.0g CaCl₂ 加入到上述溶液中, 立刻出现白色沉淀, 继续搅拌 20min, 室温密封放置约 10d, 获得 1~2mm 粒径的 Rb₂Ca[B₄O₅(OH)₄]₂ · 8H₂O 单晶。

称取 32.05g Cs₂CO₃ 和 26.5g H₃BO₃ 加入到 150mL 水中, 加热搅拌至溶液澄清后, 继续加热 15min, 将研细的 11.5g CaCl₂ 加入到上述溶液中, 立刻出现白色沉淀, 继续搅拌 20min, 使 CO₂ 完全释放, 室温密封放置约 60d, 获得 1~2mm 粒径的 Cs₂Ca[B₄O₅(OH)₄]₂ · 8H₂O 单晶。

1.3 分析方法

Rb 和 Cs 含量测定: 在微酸性溶液中, 铷、铯离子与四苯硼化钠反应生成一种溶解度小又具有化学计量的白色沉淀 RbB(C₆H₅)₄ 和 CsB(C₆H₅)₄, 可用于重量法分析铷和铯^[13,14]。Ca 的含量采用 EDTA 络合滴定法测定; B 的含量采用甘露醇法测定; H₂O 含量由热分析结果得出。

2 结果与讨论

2.1 铷、铯硼酸盐复盐的化学组成

$\text{Rb}_2\text{Ca}[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4]_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Cs}_2\text{Ca}[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4]_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 的化学分析结果列于表 1 中, 实验值与计算值一致。

2.2 铷(铯)硼酸盐复盐的 X-射线粉末衍射

图 1 为复盐 $\text{Rb}_2\text{Ca}[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4]_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Cs}_2\text{Ca}[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4]_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 的 X-射线粉末衍射结果。

$\text{Rb}_2\text{Ca}[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4]_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 衍射主峰出现在:
 $d = 7.570\text{\AA}$ ($I/I_0 = 34$), $d = 5.242\text{\AA}$ ($I/I_0 = 43$),
 $d = 4.648\text{\AA}$ ($I/I_0 = 67$), $d = 4.251\text{\AA}$ ($I/I_0 = 68$),
 $d = 3.220\text{\AA}$ ($I/I_0 = 25$), $d = 3.151\text{\AA}$ ($I/I_0 = 100$),
 $d = 3.099\text{\AA}$ ($I/I_0 = 51$), $d = 3.064\text{\AA}$ ($I/I_0 = 41$),
 $d = 2.364\text{\AA}$ ($I/I_0 = 69$)。

$\text{Cs}_2\text{Ca}[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4]_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 衍射主峰出现在:
 $d = 7.609\text{\AA}$ ($I/I_0 = 81$), $d = 5.304\text{\AA}$ ($I/I_0 = 27$),
 $d = 4.682\text{\AA}$ ($I/I_0 = 100$), $d = 4.279\text{\AA}$ ($I/I_0 = 92$),
 $d = 3.259\text{\AA}$ ($I/I_0 = 53$), $d = 3.207\text{\AA}$ ($I/I_0 = 58$),
 $d = 3.149\text{\AA}$ ($I/I_0 = 38$), $d = 3.070\text{\AA}$ ($I/I_0 = 69$),
 $d = 2.401\text{\AA}$ ($I/I_0 = 36$)。

两种硼酸盐复盐的衍射峰基本对应, 只是 d 值略有偏移, 相对强度 (I/I_0) 有所不同。

2.3 铷(铯)硼酸盐复盐的 FT-IR 光谱

图 2 为水合铷(铯)硼酸盐复盐的 FT-IR 光谱。 $[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4]^{2-}$ 硼氧配阴离子由 2 个 BO_3 三角形和 2 个 BO_4 四面体组成, 通过共用的 B-O-B 桥组成 2 个六元环。在 $3600 \sim 3000\text{cm}^{-1}$ 谱带区出现的四个谱峰归属于 O-H 伸缩振动。 $2900 \sim 2200\text{cm}^{-1}$ 谱带区出现的峰是由于氢键引起的 O-H 伸缩振动。 $1700 \sim 1600\text{cm}^{-1}$ 谱带区出现的峰归属于晶格水 H-O-H 弯曲振动。 $1500 \sim 500\text{cm}^{-1}$ 谱带出现的振动峰被认为是硼氧配阴离子的特征振动峰。Janda 和 Heller^[15] 用同位素替代法确定四硼酸盐中硼氧配阴离子的对称脉动振动出现在大约 560cm^{-1} 。

查福标^[16] 认为 1130cm^{-1} 谱带出现的峰是

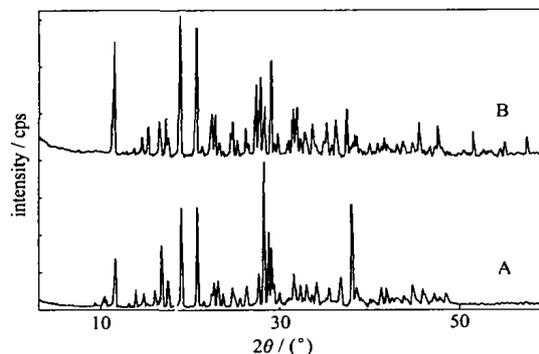


图 1 水合硼酸盐复盐的 X-射线粉末衍射图谱

Fig. 1 XRD patterns of the mixed borates

A: $\text{Rb}_2\text{Ca}[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4]_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$

B: $\text{Cs}_2\text{Ca}[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4]_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$

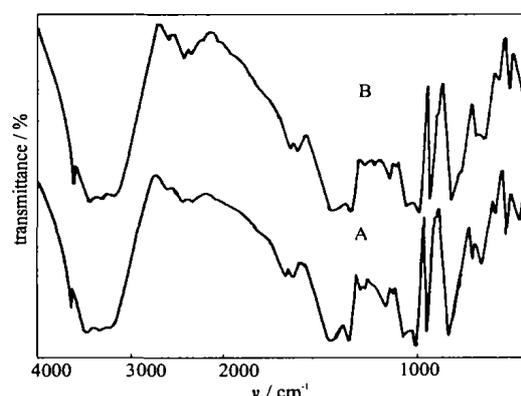


图 2 水合硼酸盐复盐的 FT-IR 光谱

Fig. 2 FT-IR spectra of synthetic mixed borates

A: $\text{Rb}_2\text{Ca}[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4]_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$

B: $\text{Cs}_2\text{Ca}[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4]_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$

B-O-H 的弯曲振动。 $\text{Rb}_2\text{Ca}[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4]_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 在 FT-IR 光谱 $1453.70(1432.58, \text{宽弱峰})\text{cm}^{-1}$ 处出现的峰和 $\text{Cs}_2\text{Ca}[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4]_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 在 FT-IR 光谱 $1345.45(1343.71, \text{中强峰})\text{cm}^{-1}$ 处出现的峰归属于三配位硼氧键 [B(3)-O] 的非对称伸缩振动。 $1290.39(1282.68)$ 、 $1125.39(1120.55)\text{cm}^{-1}$ 、 $1157.98(1148.61)$ 和 $1125.39(1120.55)$ 处出现的弱峰归属于 B-O-H 面内弯曲振动。 $1067.94(1063.55, \text{弱})$ 和 $1001.76(1001.57, \text{中强})\text{cm}^{-1}$ 出现

表 1 $\text{Rb}_2(\text{Cs})\text{Ca}[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4]_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 的化学分析结果

Table 1 Chemical Analyses Results of $\text{Rb}_2(\text{Cs})\text{Ca}[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4]_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$

compounds	$\text{Rb}_2\text{O}/\text{wt}\%$	$\text{Cs}_2\text{O}/\text{wt}\%$	$\text{CaO}/\text{wt}\%$	$\text{B}_2\text{O}_3/\text{wt}\%$	$\text{H}_2\text{O}/\text{wt}\%$
$\text{Rb}_2\text{Ca}[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4]_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	25.42		7.58	37.81	29.40
calculation	25.35		7.59	37.76	29.30
$\text{Cs}_2\text{Ca}[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4]_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$		33.79	6.76	33.45	25.75
calculation		33.86	6.73	33.46	25.95

的峰归属于四配位硼氧键[B(4)-O]的非对称伸缩振动, 954.22(943.04)和833.08(831.06) cm^{-1} 谱带区的强峰分别归属于三配位硼氧键[B(3)-O]和四配位硼氧键[B(4)-O]的对称伸缩振动。707.90(703.00, 中)、659.06(661.92, 弱)和590.92(589.28, 弱) cm^{-1} 谱带区出现的峰可视为三配位[B(3)-O]的弯曲振动峰; 532.05(532.06) cm^{-1} 为[B₄O₅(OH)₄]²⁻的对称脉动振动峰; 464.09(464.20) cm^{-1} 为四配位硼氧键[B(4)-O]的弯曲振动峰。

2.4 铷(铯)硼酸盐复盐的热分析

图3和图4分别为Rb₂Ca[B₄O₅(OH)₄]₂·8H₂O和Cs₂Ca[B₄O₅(OH)₄]₂·8H₂O的TG和DSC结果。TG曲线在温度分别为70~500℃和100~600℃出现一个连续的失重曲线, 峰温分别为118.4和116.8℃, 失重率分别为29.40% (计算值29.30%)和25.75% (计算值25.95%), 对应于12分子水的脱失。

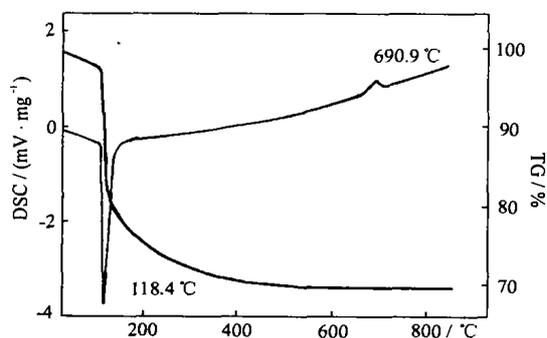


图3 Rb₂Ca[B₄O₅(OH)₄]₂·8H₂O的热分析结果
Fig. 3 TG and DSC of Rb₂Ca[B₄O₅(OH)₄]₂·8H₂O

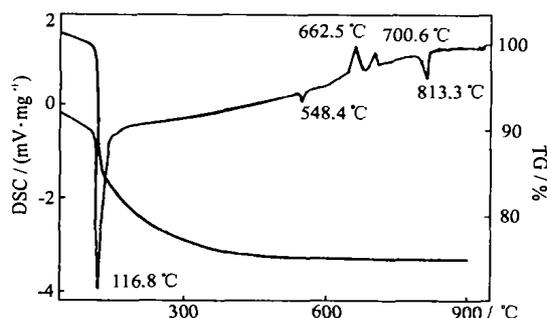


图4 Cs₂Ca[B₄O₅(OH)₄]₂·8H₂O的热分析结果
Fig. 4 TG and DSC of Cs₂Ca[B₄O₅(OH)₄]₂·8H₂O

Rb₂Ca[B₄O₅(OH)₄]₂·8H₂O的DSC曲线上出现一个吸热峰(118.4℃)和一个放热峰(690.9℃)。强的吸热峰对应于结晶水和羟基水的脱失, 变为无定形的硼酸盐Rb₂CaB₈O₁₄, $\Delta H = 30908.63kJ \cdot$

mol^{-1} 。弱的放热峰是由于无定形的硼酸盐Rb₂CaB₈O₁₄再结晶化引起的, $\Delta H = -2069.79kJ \cdot mol^{-1}$ 。Cs₂Ca[B₄O₅(OH)₄]₂·8H₂O的DSC曲线上出现了3个吸热峰, 峰温分别为116.8, 548.4和813.3℃。第一个强的吸热峰和第二个小吸收峰对应于结晶水和羟基水的脱失, ΔH 分别为52547.74 kJ·mol⁻¹和1197.43kJ·mol⁻¹。峰温为813.3℃的吸热峰可能是由于熔融引起, 而峰温为662.5和700.6℃的两个放热峰, 可能是由于无定形的Cs₂CaB₈O₁₄再结晶引起的。

参 考 文 献

- [1] CHEN Chuang-Tian(陈创天), WU Bo-Chang(吴柏昌), JIANG Ai-Dong(江爱栋), YOU Gui-Ming(尤桂铭) *Zhongguo Kexue B (Science in China (Series B))*, **1985**, **B28**, 235.
- [2] Chuangtian C., Bochang W. et al *J. Opt. Soc. Am.*, **1989**, **B6**, 616.
- [3] Tu Jun-Ming, Douglas A. Keszler. et al *Mater. Res. Bull.*, **1995**, **30**(2), 209.
- [4] Yasuhiro Ono., Michiko Nakaya., Tamotsu Sugawara *J. Crystal. Growth.*, **2001**, **229**, 472.
- [5] Wu Y., Sakaki T. et al *Appl Phys Lett.*, **1993**, **62**, 2614.
- [6] Touboul M., Penin N., Nowogrocki G. *J. Solid State Chem.*, **2000**, **149**, 197.
- [7] Touboul M., Penin N., Nowogrocki G. *J. Solid State Chem.*, **1999**, **143**, 260.
- [8] Kesans A. D., Translated by CHEN Si-Wei(成思危) *The Synthesis of Borates and their Investigation* (硼酸盐在水溶液中的合成及其研究), Beijing: Science Press, **1995**, p72.
- [9] Zviedre I. I., Ievins A. F. *Latvijas PSR Zinatnu Akad. Vestis Kim. Ser.*, **1974**, **4**, 395.
- [10] Farmer J. B. *In Advance in Inorganic Chemistry and Radiochemistry*, **1982**, 187.
- [11] XIE Xian-De(谢先德), CHA Fu-Biao(查福标) *Mineral Physics of Borates* (硼酸盐矿物物理学), Beijing: Earthquake Press, **1993**, p111, p118, p124, p129.
- [12] Ben Ali A. Smiri L. S. et al *J. Alloy and Compounds.*, **2001**, **322**, 153.
- [13] YUE Tao(岳涛), GAO Shi-Yang(高世扬) et al *Yanhu Yanjiu (Journal of Salt Lake Research)*, **2000**, **8**(3), 1.
- [14] HU Man-Chang(胡满成), LIU Zhi-Hong(刘志宏), GAO Shi-Yang(高世扬) et al *Wuji Huaxue Xuebao (Chinese J. Inorg. Chem.)*, **2000**, **16**(2), 299.
- [15] Janda R., Heller G. *Spectrochim Acta*, **1980**, **36A**, 997.
- [16] CHA Fu-Biao(查福标) *Thesis of the Doctorate of Institute of Chemical Geography, Academic Sinica* (中国科学院地球化学研究所博士论文), **1991**.

Synthesis and Characterization of $A_2Ca[B_4O_5(OH)_4]_2 \cdot 8H_2O$ (A = Rb, Cs)

ZHU Li-Xia¹ YUE Tao² GAO Shi-Yang^{*,1,2} XIA Shu-Ping¹

(¹Xi'an Branch, Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Sciences, Xi'an 710043)

(²Department of Chemistry, Lanzhou University, Lanzhou 730000)

The new mixed borates with formula $(Rb_2Ca[B_4O_5(OH)_4]_2 \cdot 8H_2O$ and $Cs_2Ca[B_4O_5(OH)_4]_2 \cdot 8H_2O$) were prepared by reaction Rb(Cs) -borate aqueous solution with $CaCl_2$. Two kinds of compounds were characterized by chemical analysis, X-ray powder diffraction, FT-IR spectra and thermal analysis.

Keywords: Rb(Cs)-mixed borates synthesis characterization