

研究简报

 $\text{MgO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$ 的合成、表征及其溶液 Raman 光谱分析刘志宏^{*1,2} 胡满成² 高世扬^{1,2}⁽¹⁾ 兰州大学化学系, 兰州 730000)⁽²⁾ 陕西师范大学化学与材料科学学院, 西安 710062)关键词: $\text{MgO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$ 合成 表征 Raman 光谱

分类号: 0614.22 0613.8+1

硼是具有独特化学行为的稀有亲氧元素, 在自然界中主要是以无机硼氧酸和硼酸盐形式存在。在硼酸盐晶体中, 硼以聚合硼氧配阴离子形式存在, 其中配位数为 3 和 4 的硼原子比可以有所不同, 这使得硼酸盐种类繁多, 结构复杂多样。至今, 人们在自然界和实验室已发现了 4 种六硼酸镁盐^[1,2]: $\text{MgO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 7.5, 7, 6, 5$), 它们的分子结构中均含有 $[\text{B}_6\text{O}_7(\text{OH})_6]^{2-}$ 基团。最近, 我们在硼酸盐化学系列研究中, 利用复盐氯柱硼镁石在沸点温度下的硼酸溶液中的相转化, 合成了一种新的六硼酸镁盐 $\text{MgO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$, 其结构式为 $\text{Mg}[\text{B}_6\text{O}_9(\text{OH})_2] \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ 。通过 XRD, FT-IR, Raman 光谱和 TG 等手段对其进行了表征, 并使用 Raman 光谱研究了制备反应溶液中硼氧配阴离子的存在形式及其相互作用, 在此基础上, 提出了溶液中存在的硼氧配阴离子与析出 $\text{MgO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$ 固相的关系。

1 实验部分

1.1 主要试剂及仪器

$2\text{MgO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ (按改进的文献^[3]方法合成)。 H_3BO_3 , 无水乙醇, 无水乙醚等试剂为 A. R.。D/max-III C 全自动 X 射线衍射仪, Bruker Equinox 55 型 FT-IR 红外光谱仪, Nicolet Almega Dispersive Raman, Perkin-Elmer TGA7 型热重分析仪 (N_2 气氛, 升温速率 $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$)。

收稿日期: 2002-07-10。收修改稿日期: 2002-10-08。

国家自然科学基金资助项目 (No. 29971032)。

* 通讯联系人。E-mail: l-zhihong@163.net

第一作者: 刘志宏, 男, 39 岁, 副教授; 研究方向: 硼酸盐化学。

1.2 $\text{MgO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$ 的合成

称取 3.72g 氯柱硼镁石、5.96g 硼酸, 放入盛有 40mL 二次蒸馏水的双口烧瓶中。在电热套里加热至微沸, 回流。3d 后, 在液面上部的烧瓶内壁形成大量坚硬的白色固体, 铲下后研细, 先用热水洗 2 次以除去其中可能混有的 H_3BO_3 , 再用无水乙醇洗 3 次, 无水乙醚洗 2 次, 室温晾干, 置于干燥器中恒重。

2 结果与讨论

2.1 合成产物的表征

2.1.1 化学分析

称取一定质量固样, 用 HNO_3 溶解, 定容于 100 mL 容量瓶中, 用 EDTA 法测 Mg^{2+} , 甘露醇法测定总硼含量 (以 B_2O_3 表示), 以确定组成。实验值 (理论值)/w. t. %: MgO , 13.06 (12.91); B_2O_3 , 66.44 (66.90); H_2O , 20.50 (20.19)。物质的量比 $\text{MgO} : \text{B}_2\text{O}_3 : \text{H}_2\text{O} = 1.00 : 2.95 : 3.51$ 。所以, 该硼酸盐的化学式为 $\text{MgO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$ 。

2.1.2 X-射线粉晶衍射谱

合成样的 XRD 谱 (图 1) 的衍射位置 2θ 和晶面间距 d 值既非原料 $2\text{MgO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ 或 H_3BO_3 单一组分的, 也不是二种的加合, 表明形成了新化合物。其特征的 $d/\text{\AA}$ 值为: 7.167, 6.223, 5.720, 4.048, 3.596, 3.417, 3.104, 2.688, 2.497, 2.152, 2.082, 2.070。需指出的是, 该硼酸盐的 XRD 谱与化合物 $\text{CaO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 的 XRD 谱形状^[4]较

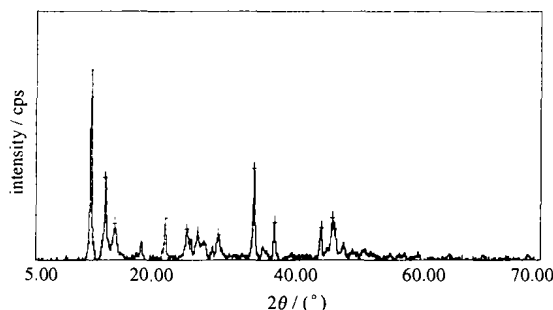


图 1 合成样的 X-射线粉晶衍射谱

Fig. 1 X-ray powder diffraction of the synthetic sample

相似。尤其在衍射位置 $2\theta/(\circ)$ 为 12.34, 14.22, 21.94, 28.74 和 43.42 处, 与 $\text{CaO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 的相应 2θ 和 d 值甚为接近。这预示着二种硼氧配阴离子结构上的相似性。 $\text{CaO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 是自然界存在的一种钙硼酸盐矿物, 命名为诺硼钙石, 其结构式已测定为 $\text{Ca}[\text{B}_6\text{O}_9(\text{OH})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}^{[5]}$ 。

2.1.3 FT-IR 光谱

合成样的 IR 光谱如图 2 所示。参考文献^[6], 对其特征吸收波数归属如下: 3433cm^{-1} 处强的吸收峰为 O-H 键的伸缩振动; 1635cm^{-1} 处吸收峰归属为 H-O-H 键的弯曲振动, 表明分子中含有结晶水; 在 1443cm^{-1} , 1335cm^{-1} 和 946cm^{-1} , 904cm^{-1} 处吸收峰分别为三配位硼氧键 (B(3)-O) 的反对称和对称伸缩振动; 1200cm^{-1} 处吸收峰归属为 B-O-H 键的面内弯曲振动; 在 1111cm^{-1} , 1043cm^{-1} 和 802cm^{-1} 处吸收峰分别为四配位硼氧键 (B(4)-O) 的反对称和对称伸缩振动; 742cm^{-1} , 680cm^{-1} 处弱的吸收峰为 B(3)-O 键的面外弯曲振动; 573cm^{-1} , 475cm^{-1} 处弱的吸收峰为 B(4)-O 键的弯曲振动。

2.1.4 Raman 光谱

合成样的 Raman 光谱如图 3(a) 所示。拉曼位移在 399cm^{-1} 处的强吸收为 B(4)-O 键的弯曲振动; 在 637cm^{-1} 处的强吸收为六硼氧配阴离子的特征对称

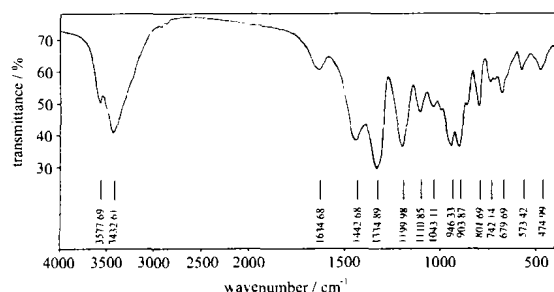


图 2 合成样的红外光谱

Fig. 2 FT-IR spectrum of the synthetic sample

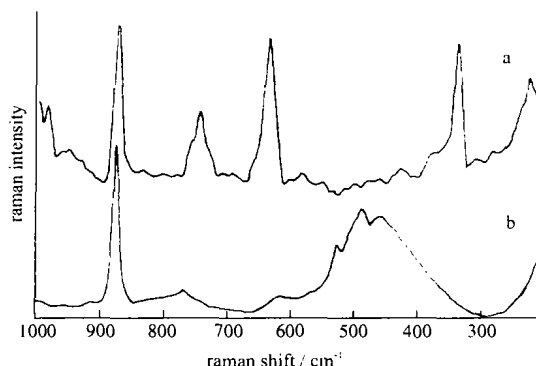


图 3 合成样(a)和硼酸盐水溶液(b)的拉曼光谱

Fig. 3 Raman spectra of the synthetic sample(a) and borate aqueous solution(b)

脉冲振动, 而在 IR 中却未检测到; 在 745cm^{-1} 处的中强吸收为 B(3)-O 键的面外弯曲振动 (IR 中弱); 在 877cm^{-1} 处的强吸收和在 988cm^{-1} 处的弱吸收分别为 B(4)-O 键的对称和反对称伸缩振动。

可以看出, 合成样的 FT-IR 和 Raman 光谱的振动频率归属与同为水合六硼酸盐的 $\text{MgO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 7.5, 7, 6, 5$)^[6] 和 $\text{CaO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}^{[6]} 比较, 与后者的相应吸收峰更为相似。特别是 IR 742cm^{-1} (弱) 和 Raman 745cm^{-1} (中强) 处的吸收在 $\text{MgO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 7.5, 7, 6, 5$) 中都没有出现, 但在 $\text{CaO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 中都存在。这也预示着该六硼酸盐结构中的硼氧配阴离子可能为 $[\text{B}_6\text{O}_9(\text{OH})_2]^{2-}$ 形式。$

2.1.5 热分析

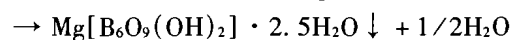
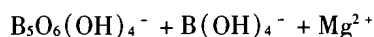
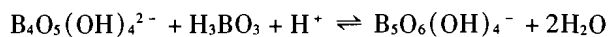
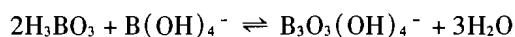
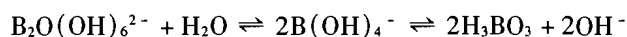
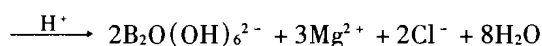
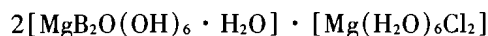
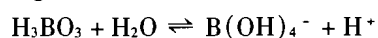
合成样的 TG 曲线显示总失重率为 20.02%, 相应于脱去 3.5 分子水 (理论值为 20.19%)。在 $70 \sim 310^\circ\text{C}$ 范围, 失重 14.13%, 对应于脱去 2.5 分子结晶水, 这与理论值 14.42% 一致; 在 $310 \sim 733^\circ\text{C}$ 范围, 失重 5.88%, 对应于脱去 1 分子组成水, 这与理论值 5.77% 符合。

综上所述, 该硼酸盐的结构式应为 $\text{Mg}[\text{B}_6\text{O}_9(\text{OH})_2] \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ 。

2.2 溶液 Raman 光谱分析

在硼酸盐水溶液中, 硼以聚合硼氧配阴离子形式存在, 且通常是多种形式共存。溶液中硼氧配阴离子的存在形式及其相互作用主要受溶液温度、pH 值、总硼浓度等多种因素的影响。近年来, FT-IR 和 Raman 光谱已用于研究硼酸盐水溶液的结构^[7-9]。Raman 光谱有利于测量高含硼水溶液中的样品而没

有在 FT-IR 光谱中的来自于水的干扰。本合成所用 H_3BO_3 量高达 12%，这使得利用 Raman 光谱研究该溶液中硼氧配阴离子的存在形式成为可能。由于 Raman 位移在高波数范围内主要为溶剂水的吸收，因此，只记录了该溶液在 $300 \sim 1000\text{cm}^{-1}$ 范围内的 Raman 光谱(图 3(b))。参考文献^[9]，对其 Raman 位移归属如下： 459cm^{-1} 和 488cm^{-1} 为 $\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_4^-$ 的脉冲振动峰， 528cm^{-1} 和 771cm^{-1} 为 $\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4^-$ 的特征峰， 613cm^{-1} 为 $\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4^{2-}$ 的特征峰， 877cm^{-1} 为 H_3BO_3 的特征峰。由于本合成 H_3BO_3 用量较大，使溶液酸性较强，这使得 $\text{B}(\text{OH})_4^-$ 和 $\text{B}_2\text{O}(\text{OH})_6^{2-}$ 的浓度较低，导致二者的特征峰未检测到。根据以上光谱解析，提出溶液中存在的硼氧配阴离子与析出 $\text{MgO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$ 固相的关系如下：



虽然析出晶体的结构中含有 $[\text{B}_6\text{O}_9(\text{OH})_2]^{2-}$ ，但该硼氧配阴离子在溶液中并未检测到。这可能由于 $[\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4]^-$ 和 $[\text{B}(\text{OH})_4]^-$ 在较高温度下一经聚合

成 $[\text{B}_6\text{O}_9(\text{OH})_2]^{2-}$ ，就随之与 Mg^{2+} 结合析出难溶性晶体。这也与文献^[8]指出的“某些多聚硼酸盐能由溶液中沉淀或结晶出来，但不能构成相应硼氧配阴离子在溶液中也存在的证据”这一结论相一致。

参 考 文 献

- [1] Raz-Zade P. F. *Zh. Neorgan. Khim.*, **1965**, **10**(8), 1918.
- [2] Lehmann H. A. *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, **1959**, **301**, 228.
- [3] 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.
- [4] LIU Zhi-Hong(刘志宏), YIN Xiao-Li(尹筱莉) *Shaanxi Shifan Daxue Xuebao(Journal of Shaanxi Normal University, Natural Science Edition)*, **2002**, **30**(2), 70.
- [5] XIE Xian-De(谢先德), ZHA Fu-Biao(查福标) *Mineral Physics of Borates(硼酸盐矿物物理学)*, Beijing: Earthquake Press, **1993**.
- [6] LI Jun, XIA Shu-Ping, GAO Shi-Yang *Spectrochimica Acta*, **1995**, **51A**(4), 519.
- [7] Jia Yong-Zhong, Gao Shi-Yang, Xia Shu-Ping et al *Spectrochimica Acta Part A*, **2000**, **56**, 1291.
- [8] JIA Yong-Zhong(贾永忠), ZHOU Yuan(周 圆), GAO Shi-Yang(高世扬) *Wuji Huaxue Xuebao(Chinese Journal of Inorganic Chemistry)*, **2001**, **17**(5), 636.
- [9] JIA Yong-Zhong(贾永忠), GAO Shi-Yang(高世扬), XIA Shu-Ping(夏树屏) et al *Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao(Chem. J. Chinese Universities)*, **2001**, **22**(1), 99.

Synthesis, Characterization and Solution Raman Spectroscopic Analysis of $\text{MgO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$

LIU Zhi-Hong^{*,1,2} HU Man-Cheng² GAO Shi-Yang^{1,2}

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

(² School of Chemistry and Materials Science, Shaanxi Normal University, Xi'an 710062)

A new magnesium borate $\text{MgO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$ has been synthesized by the method of phase transformation of $2\text{MgO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ in boric acid solution and characterized by XRD, FT-IR and Raman spectra as well as by TG. The structural formula of this compound was $\text{Mg}[\text{B}_6\text{O}_9(\text{OH})_2] \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$. The main polyborate anions and their interaction in borate aqueous solution of preparation reaction have been proposed according to the Raman spectrum of borate solution. The relation between the existing forms of polyborate anions and the crystallizing solid phase has been gained.

Keywords: $\text{MgO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$ synthesis characterization Raman spectra