

五硼酸钾溶液中含硼物种的研究

贾力凡^{1,2,3}, 朱发岩^{1,2*}, 周永全^{1,2}, 刘红艳^{1,2}, 王云霞^{1,2,3}, 王广国^{1,2,3},
景转芳^{1,2,3}, 宋露露^{1,2,3}

1. 中国科学院青海盐湖研究所, 中国科学院盐湖资源综合高效利用重点实验室, 青海 西宁 810008;
2. 青海省盐湖资源化学重点实验室, 青海 西宁 810008; 3. 中国科学院大学, 北京 100049)

摘要:采用物种分布图与核磁共振实验研究了五硼酸钾溶液中含硼物种的类型、含量和溶液浓度间关系。研究表明五硼酸钾在稀溶液(0.05 mol/kg(H₂O))中几乎全部水解, 主要物种为 B(OH)₃ 和 B(OH)₄⁻; 在较浓溶液(0.20 mol/kg(H₂O))中主要物种为 B(OH)₃ 和 B₃O₃(OH)₄⁻, 而 B₅O₆(OH)₄⁻ 和 [B₄O₅(OH)₄]²⁻ 的含量较小。核磁共振实验研究给出了 B(OH)₄⁻、B₃O₃(OH)₄⁻ 和 B₅O₆(OH)₄⁻ 的生成常数 K₁、K₃、K₅, 研究得出 B₅O₆(OH)₄⁻ 含量很少的原因是其解聚为其它类型硼酸根离子。外加离子促进五硼酸根离子的生成, 而高温条件促进 B₅O₆(OH)₄⁻ 发生解聚反应。

关键词:物种分布图; 核磁共振; 五硼酸钾; 硼酸根离子

中图分类号: P645

文献标识码: A

文章编号: 1008-858X(2022)04-0110-08

硼酸盐溶液不同于常见的单原子阴离子和平面或四面体多原子阴离子(NO₃⁻, SO₄²⁻), 硼酸盐溶液中多种含硼离子共存, 且随浓度、pH、阳离子类型等发生相互转化。研究者对硼酸盐溶液浓度和硼酸根离子种类间关系研究得出: 总硼浓度较低(低于0.05 mol/kg(H₂O))的溶液中主要存在 B(OH)₃、B(OH)₄⁻、B₂O(OH)₅⁻ 和 B₃O₃(OH)₅²⁻, 总硼浓度较高溶液中(高于0.15 mol/kg(H₂O))主要存在 B₃O₃(OH)₄⁻、B₄O₅(OH)₄²⁻ 和 B₅O₆(OH)₆³⁻ 等聚合度较高的硼酸根离子^[1-7]。Maya 等^[8-9]采用拉曼光谱研究给出溶液中常见三硼酸根离子、四硼酸根离子、五硼酸根离子的对称伸缩振动频率, 以及溶液中硼酸分子的对称伸缩振动频率。针对溶液中五硼酸根离子是以 Mesmer^[10], Wang 等^[11]认为的总化合价为 +3 的 [B₅O₆(OH)₆]³⁻ 形式存在, 还是以单价形态的 [B₅O₆(OH)₄]⁻ 形式存在的争论, Applegarth 等人^[12-13]采用拉曼光谱实验技术结合量化计算方

法确定了溶液中五硼酸根离子的存在形式为 [B₅O₆(OH)₄]⁻。房春晖课题组^[14-17]依据广泛浓度范围内硼酸盐溶液的 pH 和硼酸根离子的化学反应平衡常数, 采用牛顿迭代法得到硼酸根离子类型、含量随溶液浓度的物种分布图。随后他们又采用 X 射线散射实验、EXAFS 实验研究硼酸盐溶液的短程有序结构, 给出硼酸根离子内 B-O、O-O 距离和配位数, 溶液中阴、阳离子的水合数、水合距离、以及离子对的结构信息等^[18-23]。在此基础上对五硼酸根离子的水解反应机理研究得出五硼酸根离子存在两种水解途径, 即“贫水”水解和“富水”水解^[24]。五硼酸根离子在“贫水”条件下水解成 B(OH)₃ 和 B₃O₃(OH)₄⁻, 在“富水”条件下水解生成 B(OH)₃ 和 B(OH)₄⁻。然而采用拉曼光谱实验研究得出五硼酸钾溶液中只存在硼酸分子, 并没有发现其它含硼物种的类型, 这与物种分布实验研究结论并不一致^[18]。由此可见对五硼酸钾溶液中物种类型有待进一步研究。

核磁共振法(Nuclear Magnetic Resonance,

收稿日期: 2022-04-18; 修回日期: 2022-05-05

基金项目: 青海省“高端创新人才计划”(培养拔尖人才)项目; 国家自然科学基金联合基金项目(U1607106)

作者简介: 贾力凡(1999-), 男, 硕士研究生, 主要研究方向无机化学。Email: jialifaan@126.com。

通讯作者: 朱发岩(1983-), 男, 博士, 副研究员, 主要从事盐湖溶液化学研究。Email: zhufayan@126.com。

NMR)常被用来研究硼酸盐溶液中含硼物种的类型及相关反应平衡常数。Momii 和 Nachtrieb^[25] 用 NMR 法研究了 25 °C 条件下五硼酸钠溶液,给出溶液中的化学转化方程式及生成常数。Smith^[26] 用 80 MHz ¹¹B 法研究了五硼酸钠和五硼酸钾溶液,研究得出在五硼酸钠溶液浓度低于 0.2 mol/L 以下时只有两个峰,而溶液浓度大于 0.2 mol/L 时逐渐出现第 3 个峰,将前 2 个峰归属为 $B(OH)_3/B(OH)_4^-$ 和 $B_3O_3(OH)_4^-$,第 3 个峰为 $B_5O_6(OH)_4^-$ 。Salentine^[27] 用 160 - MHz ¹¹B NMR 光谱实验研究了 $KB_5O_8 \cdot 4H_2O$ 溶液,并比较了浓度和温度对溶液中硼酸盐离子的影响,将 1×10^{-6} 、 13×10^{-6} 和 18×10^{-6} 处的峰归属为 $B_5O_6(OH)_4^-$ 、 $B_3O_3(OH)_4^-$ 和 $B(OH)_3/B(OH)_4^-$ 。随着浓度的增加, $B_5O_6(OH)_4^-$ 、 $B_3O_3(OH)_4^-$ 峰的强度增大,而温度升高时 $B_5O_6(OH)_4^-$ 、 $B_3O_3(OH)_4^-$ 峰的强度减小。当 83 °C 时 13×10^{-6} 处 $B_3O_3(OH)_4^-$ 峰和 20×10^{-6} 处 $B_3O_3(OH)_4^-$ 峰合并为一个峰,且宽化。由此可见核磁共振实验对溶液浓度和温度变化非常敏感,是研究硼酸盐溶液的一种较好的方法。

本工作首先计算给出了五硼酸钾在氯化钾水溶液中含硼物种和溶液浓度间关系图,即物种分布图,并与我们前期在纯水介质中计算得到的结果对比研究。其次,研究了一系列不同浓度的五硼酸钾溶液在 60 °C 下 NMR 谱图,通过对谱图中各峰位的位移,给出对应的硼酸根离子的类型以及它们之间相互转化的化学平衡关系表达式,并给出其化学生成常数。对不同浓度五硼酸钾溶液 NMR 谱图研究得出浓度对溶液中硼酸根离子的影响规律,并与文献中的 NMR 谱图比较,探讨了温度对溶液中硼酸根离子的影响规律。本研究为进一步解释五硼酸钾溶液中含硼物种随溶液浓度和温度间的变化关系提供了依据。

1 实验部分

1.1 样品合成及分析

本实验用天津晟精细化工有限公司生产的硼酸(AR)和天津市大陆化学试剂厂生产的氢氧化

钾(AR),按照 $K_2O - B_2O_3 - H_2O$ 相图^[28] 计算并合成 $KB_5O_8 \cdot 4H_2O$ 晶体。用北京历元电子仪器公司生产的 UPW - 50NE 型超纯水器制得的二次水配制不同质量百分数溶液,电导率 $\lambda < 1.000 \mu S/cm$ 。用称量法配制溶液,并经甘露醇法核准。表 1 列出核磁共振实验所用五硼酸钾溶液的浓度、pH 和密度。

表 1 五硼酸钾溶液的浓度、pH 和密度

Table 1 The concentration, pH and density of aqueous KB_5O_8 solutions

samples	c/(mol/L)	pH	$\rho/(g/cm^3)$
3%	0.136 44	7.787	1.007 62
5%	0.230 61	7.497	1.020 71
7%	0.325 95	7.298	1.032 07
9%	0.426 21	7.092	1.047 81
11%	0.523 43	6.915	1.061 66

1.2 pH 测量

用 Orion 310P - 01 型 pH 计测量溶液 pH 值,精度为 ± 0.01 pH 单位,用比重瓶法测量溶液的密度。高精度恒温水浴(奉化赛福 GDH - 1050W 型)控制水浴温度,恒温精度在 ± 0.01 °C 内。测量前将样品溶液在恒温水浴中恒温 30 min,然后分别用苯二甲酸氢钾(pH = 4.01)、磷酸二氢钾(pH = 6.86)和硼酸钠(pH = 9.18)标准缓冲溶液校正 pH 计,接着测量溶液的 pH 值。若测量时 pH 值不稳定,用接近样品溶液 pH 值的标准液进行单点校正。

1.3 含硼物种分布计算

根据硼酸根离子在 3 mol/L KCl 介质中 298.15 K 和 331.15 K 化学平衡常数和广泛浓度范围内实测 pH 数据^[5],采用牛顿迭代法求解一元超越方程得到溶液中常见硼酸根离子化学物种分布图,控制精度 $\varepsilon = 10^{-8}$ 。物种分布图的详细计算方法参见文献^[18,21]。

1.4 NMR 实验

采用 Bruker AMX 500 型 160 - MHz ¹¹B NMR

光谱仪进行实验。以 $\text{BF}_3 \cdot \text{ET}_2\text{O}$ (三氟化硼乙醚) 为外标, 化学位移以 $\times 10^{-6}$ 表示, 正值为低场, 高频率, 实验温度为 333.15K。

2 结果与讨论

2.1 $\text{KB}_5\text{O}_6(\text{OH})_4 - \text{K}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ 中硼酸盐物种分布

图 1 为五硼酸钾溶于 0.3 mol/kg (H_2O) K_2SO_4 溶液中的物种分布图。从图中可知五硼酸钾溶液中主要有 5 种含硼物种, 它们分别是 $[\text{B}(\text{OH})_4^-]$ 、 $[\text{B}(\text{OH})_3]$ 、 $[\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_4^-]$ 、 $[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4^{2-}]$ 和 $[\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4^-]$, 且溶液浓度对各物种的含量有较大影响。当溶液浓度小于 0.05 mol/kg (H_2O) 时主要存在 $[\text{B}(\text{OH})_4^-]$ 和 $[\text{B}(\text{OH})_3]$, 它们的摩尔百分数随着溶液浓度的减小而增大。溶液中 $[\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_4^-]$ 和 $[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4^{2-}]$ 的摩尔分数小于 20%, 且随着溶液浓度的减小而逐渐减小。由此可知在极稀溶液中五硼酸根离子全部水解为 $[\text{B}(\text{OH})_4^-]$ 和 $[\text{B}(\text{OH})_3]$, 当溶液浓度增大时它们之间又发生聚合反应生成多聚硼酸根离子 $[\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_4^-]$ 和 $[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4^{2-}]$ 。五硼酸根离子的水解反应路径之一为“富水”水解反应, 在该水解过程中五硼酸根离子全部水解为 $[\text{B}(\text{OH})_4^-]$ 和 $[\text{B}(\text{OH})_3]$ [24], 这与本实验研究结论一致。当溶液浓度进一步增大时 $[\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_4^-]$ 的量持续增大, 同时 $[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4^{2-}]$ 的量增大至 20% 时保持不变, 而 $[\text{B}(\text{OH})_4^-]$ 和 $[\text{B}(\text{OH})_3]$ 的量持续减小。在该浓度区域中 $[\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4^-]$ 的量随着溶液浓度的增加逐渐增大至 20%, 而五硼酸钾溶于纯水后的物种分布图中五硼酸根离子的含量基本接近于 0, 而不随溶液浓度发生变化。由此可知, 外加离子促进溶液中含硼物种发生聚合反应, 生成聚合度更高的多聚硼酸根离子。

在一定浓度范围内, $[\text{B}(\text{OH})_4^-]$ 和 $[\text{B}(\text{OH})_3]$ 发生聚合反应形成 $[\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4^-]$, 而没有生成 $[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4^{2-}]$ 。我们对 $[\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4^-]$ 的水解反应机理研究发现, $[\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4^-]$ 水解时没有生成 $[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4^{2-}]$, 而

生成了 $[\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_4^-]$ 或更加简单的 $[\text{B}(\text{OH})_4^-]$ 和 $[\text{B}(\text{OH})_3]$ [24]。值得注意的是当溶液浓度继续增大时溶液中的含硼物种全部转变为五硼酸根离子, 即四硼酸根离子 $[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4^{2-}]$ 也转变为 $[\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4^-]$, 但对 $[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4^{2-}]$ 转变为 $[\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4^-]$ 的反应机理有待进一步研究。

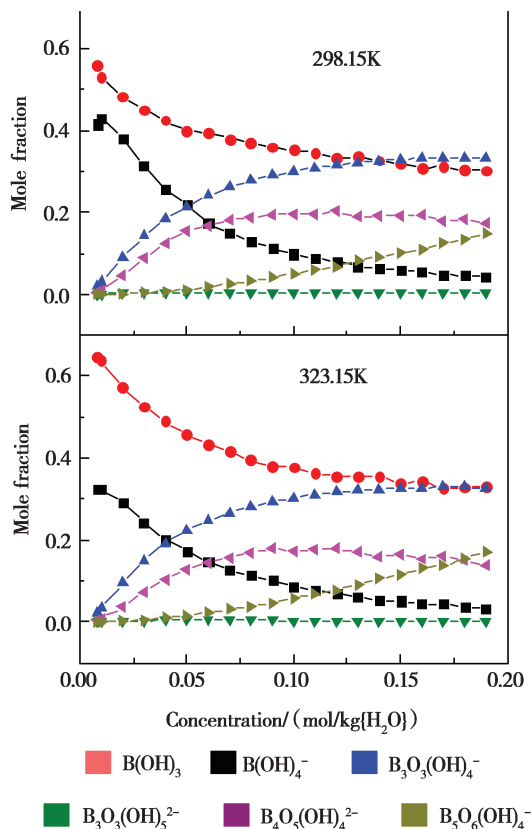


图 1 五硼酸钾在 0.3 mol/kg 硫酸钾溶液中的物种分布图

Fig. 1 Distribution map of borate species of potassium pentaborate in 0.3 mol/kg K_2SO_4 solutions

从图 1(下)中可看出温度对硼酸盐物种的类型影响不大, 而对每种硼酸盐物种的含量有一定影响, 但总体变化趋势与 298.15 K 时的相同, 因此在此不再赘述。本工作对比了上述盐溶液和纯水溶液中硼酸盐的物种分布图 [18], 无论是在盐溶液体系还是在纯水体系中, 主要物种分布基本一致, 主要区别在于在纯水体系中 $[\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4^-]$ 的量几乎不受总硼浓度的限制, 接近于 0%, 而在上述盐溶液中其含量随着总硼浓度的增加而增大。在 K_2SO_4 溶液中 SO_4^{2-} 发生弱水解反应使溶液 pH 值增大, 溶液中 pH 值的变化促使部分

$[\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_4^-]$ 发生聚合反应生成聚合度相对较高的 $[\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4^-]$ 。

2.2 NMR 谱图解析

图2给出五硼酸钾溶液在60℃不同浓度时的NMR谱图,图中3个峰分别在18,13和 1×10^{-6} 处,它们分别归属为 $\text{B}(\text{OH})_3/\text{B}(\text{OH})_4^-$, $\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_4^-$ 和 $\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4^-$ 的特征峰^[25-27,29]。由图可知随着溶液浓度增加, $\text{B}(\text{OH})_3/\text{B}(\text{OH})_4^-$ 峰面积减小,而 $\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_4^-$ 和 $\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4^-$ 峰面积增加,特别是 1×10^{-6} 处五硼酸根离子峰($\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4^-$)明显增强。在3%的溶液中只有18和 13×10^{-6} 处2个峰位,随着溶液浓度升高 1×10^{-6} 处五硼酸根离子峰出现并增强,表明五硼

酸钾晶体溶于水中时水解为 $\text{B}(\text{OH})_3/\text{B}(\text{OH})_4^-$,溶液中五硼酸根离子和水分子间的化学反应方程式为 $\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4^- + 6\text{H}_2\text{O} = 4\text{B}(\text{OH})_3 + \text{B}(\text{OH})_4^-$ 。

随着溶液浓度升高, $\text{B}(\text{OH})_3$ 和 $\text{B}(\text{OH})_4^-$ 发生聚合反应,生成聚合度较高的 $\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_4^-$ 和 $\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4^-$ 。五硼酸根离子 $\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4^-$ 的水解反应机理研究也表明在稀溶液中五硼酸根离子全部水解为 $\text{B}(\text{OH})_3$ 和 $\text{B}(\text{OH})_4^-$,在浓溶液中水解为 $\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_4^-$ 和 $\text{B}(\text{OH})_3$ ^[24]。由此可见在稀溶液中五硼酸根离子只发生水解反应,而在较浓溶液中五硼酸根离子的水解反应和聚合反应同时发生。文献研究表明在常见硼酸根离子中, $\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_4^-$ 在

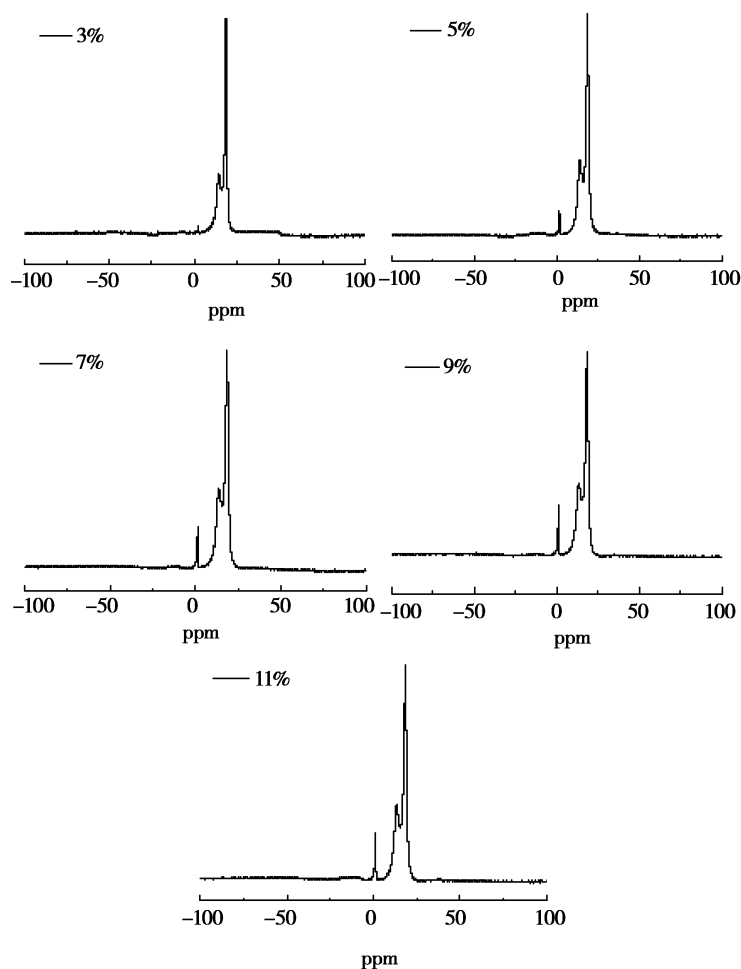


图2 不同浓度下五硼酸钾溶液在60℃时 ^{11}B NMR(160 MHz)谱图

Fig.2 ^{11}B NMR spectra(160 MHz) of aqueous KB_5O_8 solutions at 60 °C

溶液中存在形式是最稳定的^[30], 溶液 pH 在 7.0 ~ 9.0 间都存在 $B_3O_3(OH)_4^-$ 。因此可以把 $B_3O_3(OH)_4^-$ 当作 $B(OH)_3/B(OH)_4^-$ 转化为 $B_5O_6(OH)_4^-$ 离子的纽带。上述研究表明在五硼酸钾溶液中主要存在 3 种硼酸根阴离子, $B(OH)_4^-$, $B_3O_3(OH)_4^-$, $B_5O_6(OH)_4^-$ 。它们之间的化学反应平衡方程式表示为, $B(OH)_3 + OH^- = B(OH)_4^-$; K_1 。 $B(OH)_4^- + 2B(OH)_3 = B_3O_3(OH)_4^- + 3H_2O$; K_3 。 $B(OH)_4^- + 4B(OH)_3 = B_5O_6(OH)_4^- + 6H_2O$; K_5 。

依据 NMR 谱图提供的信息和上述化学反应平衡方程式计算得到了化学反应平衡常数 K_1 , K_3 , K_5 。溶液中各硼酸根离子的化学平衡浓度用如下符号表示: $c_1 = [B(OH)_3]$; $c_2 = [B(OH)_4^-]$; $c_3 = [B_3O_3(OH)_4^-]$; $c_5 = [B_5O_6(OH)_4^-]$ 。

假设 NMR 谱图中每一峰面积(表 2)对应每种硼酸根离子中硼原子浓度所占总硼浓度 c_0 的百分数, 可以表示为 $[B(OH)_3 + B(OH)_4^-](c_1 + c_2)$, $[B_3O_3(OH)_4^-](c_3)$, $[B_5O_6(OH)_4^-](c_5)$, 则有如下关系式, $(c_1 + c_2)/5c_0 = w_1\%$; $3c_3/5c_0 =$

$w_3\%$; $5c_5/5c_0 = w_5\%$ 。

表 2 NMR 谱图中硼酸根离子峰面积

Table 2 The peak area of borate anions in NMR spectra

samples	B%	B ₃ %	B ₅ %
3%	65.9	33.3	0.75
5%	64	33.9	2.1
7%	61.8	34.5	3.7
9%	62.2	33.7	4.1
11%	62.1	33.2	4.7

$w\%$ 表示谱图中硼酸根离子的百分含量, 根据电荷平衡(忽略 OH^- 的浓度)和物料守恒得到如下关系式: $c_0 = c_2 + c_3 + c_5$; $5c_0 = c_1 + c_2 + 3c_3 + 5c_5$; $c_1 = 4c_2 + 2c_3$ 。

利用上述关系式可以得出 NMR 谱图中每一硼酸根离子的浓度, 如表 3 所示。

表 3 五硼酸钾溶液中含硼物种的浓度

Table 3 The concentration of borate anions in KB_5O_8 solution

Samples	$c_1 + c_2$	c_3	c_5	c_{H+}	c_2	c_1
3%	0.449 6	0.075 72	0.001 020	1.63E - 8	0.059 62	0.389 9
5%	0.737 9	0.130 3	0.004 840	3.18E - 8	0.095 47	0.642 5
7%	1.007	0.187 4	0.012 06	5.04E - 8	0.126 5	0.880 7
9%	1.326	0.239 4	0.017 47	8.09E - 8	0.169 4	1.156
11%	1.625	0.289 6	0.024 60	1.22E - 7	0.209 2	1.416

表 4 五硼酸钾溶液中硼酸根离子生成常数

Table 4 The formation constants of borate ions in aqueous KB_5O_8 solutions

Samples	M	pK_1	pK_3	pK_5	cation	M	pK_1	pK_3	pK_5
3%	0.136 4	-4.42	-0.921 81	0.129 43	K	0.15	-5.35	-1.15	-1.72
5%	0.230 6	-4.70	-0.519 34	0.526 19	Na	0.15	-5.39	-1.05	-1.64
7%	0.326 0	-4.88	-0.281 16	0.799 98	Na	0.3	-6.00	-0.49	-1.23
9%	0.426 2	-5.09	-0.024 28	1.238 46	Na	0.4	-6.26	-0.42	-1.16
11%	0.523 4	-5.27	0.160 86	1.533 91					

根据上面所计算浓度,利用化学计量关系式计算出化学反应生成常数 K_1, K_3, K_5 ,如表4所示。

$$K_1 = c_2 / (c_1 \times c_{OH^-}); K_3 = c_3 / (c_2 \times c_1^2); K_5 = c_5 / (c_2 \times c_1^4); K_w = 9.55 \times 10^{-14}.$$

通过对本实验计算的化学反应生成常数和文献值进行了对比, pK_1 值与 Momii 和 Nachtrieb^[25](-5.0, Na)、Barres^[31](-5.08, K) 计算值很接近。当本实验浓度为 0.52 mol/L 时也与 Ingri^[32]的实验值(-5.08, K) 相差不大。本实验计算值与以往文献^[25,29]中 25 °C 给出的生成常数相比较, pK_1 值相接近,而 pK_3, pK_5 相差较大,原因是研究体系的温度和浓度差异造成的,本实验温度为 60 °C,而文献中实验温度为 25 °C^[27]。本实验中浓度为 0.14 mol/L 60 °C 时 $B_5O_6(OH)_4^-$ 百分含量为 0.75%,而文献中 0.15 mol/L 5 °C 时 $B_5O_6(OH)_4^-$ 百分含量为 7.2%,说明高温促使五硼酸根离子发生解聚反应。我们计算所得 pK_5 值为正值,进一步表明在五硼酸钾溶液中较难形成 $B_5O_6(OH)_4^-$,其水解为其它形式的硼酸根离子。假设溶液中五硼酸根离子发生以下水解反应。 $B_5O_6(OH)_4^- + 3H_2O = B_3O_3(OH)_4^- + 2B(OH)_3$; K_{35} ,则化学反应生成常数 $pK_{35} (pK_3 - pK_5)$ 为负值,表明溶液中存在上述化学反应式,这为溶液中五硼酸根离子含量很低提供了依据,即溶液中大部分五硼酸根离子转化为三硼酸根离子。

我们对五硼酸钾在纯水中的物种分布图研究也得出溶液中五硼酸根离子很少甚至不存在的结论^[18],但在 K_2SO_4 溶液中随着溶液浓度增大有一定量的五硼酸根离子形成,这与 NMR 实验结论相一致。

3 结 论

本工作采用物种分布图和 NMR 方法研究了五硼酸钾溶液中含硼物种的类型和分布。物种分布图研究得出在稀溶液中主要存在 $B(OH)_3$ 和 $B(OH)_4^-$;在较浓溶液中硼物种间发生聚合反应,主要物种为 $B(OH)_3$ 和 $B_3O_3(OH)_4^-$,还有少量的 $B_4O_5(OH)_4^{2-}$ 和 $B_5O_6(OH)_4^-$ 生成。用 NMR 法研究给出在 60 °C,质量分数分别为 3%、5%、7%、9% 和 11% 的条件下五硼酸钾溶液中硼酸根离子

含量大小依次为 $B(OH)_3 > B_3O_3(OH)_4^- > B(OH)_4^- > B_5O_6(OH)_4^-$,计算出化学反应生成常数 K_1, K_3 和 K_5 。研究表明增加浓度有利于单硼酸根离子发生聚合反应生成多硼酸根离子,而升高温度则使 $B_5O_6(OH)_4^-$ 发生解聚反应。

参考文献:

- [1] Ingri N. Equilibrium studies of polyanions 10. On the first equilibrium steps in the acidification of $B(OH)_4^-$, an application of the self-medium method [J]. Acta Chem. Scand., 1963, 17: 573-580.
- [2] Ingri N. Equilibrium studies of polyanions 2. Polyborates in 3.0M NaBr, 3.0M LiBr, 3.0M KBr, a comparison with data obtained in 3.0M $NaClO_4$ [J]. Acta Chem. Scand., 1963, 17: 581-589.
- [3] Anderson J L, Eyring E M, Whittaker M P. Temperature Jump Rate Studies of Polyborate Formation in Aqueous Boric Acid [J]. J. Phys. Chem., 1964, 68(5): 1128-1132.
- [4] Mesmer R E, Baes C F, Sweeton F H. Acidity Measurements at Elevated Temperatures. IV. Apparent Dissociation Product of Water in 1 M Potassium Chloride up to 292. deg [J]. J. Phys. Chem., 1970, 74: 1937-1942.
- [5] Spessard J E. Investigations of Borate Equilibria in Neutral Salt Solutions [J]. J. Inorg. Nucl. Chem., 1970, 32: 2607-2613.
- [6] Liu Z H, Gao B, Hu M C, et al. FT-IR and Raman Spectroscopic Analysis of Hydrated Cesium Borates and Their Saturated Aqueous Solution [J]. Spectrochim. Acta, 2003, 59: 2741-2745.
- [7] 高世扬, 宋彭生, 夏树屏, 等. 盐湖化学: 新类型硼锂盐湖 [J]. 北京, 科学出版社, 2007: 164-170.
- [8] Maya L. Identification of polyborate and fluoropolyborate ions in solution by Raman spectroscopy [J]. Inorg. Chem., 1976, 15: 2179-2184.
- [9] Janda R, Heller G. IR- und Ramanspektren isotop markierter Tetra- und Pentaborate [J]. Spectrochim. Acta, 1980, 36 A: 997-1001.
- [10] Mesmer R E, Baes C F, Sweeton F H. Acidity measurements at elevated temperatures. VI. Boric acid equilibria [J]. Inorg. Chem., 1972, 11: 537-542.
- [11] Wang P, Kosinski J J, Lencka M M, Anderko A, Springer R D. Thermodynamic modeling of boric acid and selected metal borate systems [J]. Pure Appl. Chem., 2013, 85: 2117-2144.
- [12] Applegarth Lucas M S G A, Pye Cory C, Cox Jenny S, Tremaine, Peter R. Raman Spectroscopic and ab Initio Investigation of Aqueous Boric Acid, Borate, and Polyborate Speciation from 25 to 80 °C [J]. Ind. Eng. Chem. Res., 2017, 56: 13983-13996.
- [13] Sasidharanpillai S, Arcis H, L Trevani, P R. Tremaine Triborate Formation Constants and Polyborate Speciation under Hydro-

- thermal Conditions by Raman Spectroscopy using a Titanium/Sapphire Flow Cell [J]. J. Phys. Chem. B, 2019, 123: 5147 – 5159.
- [14] Zhou Y Q, Fang C H, Fang Y. Structure of Supersaturated Aqueous Sodium Pentaborate Solution [J]. Acta Phys. Chim. Sin., 2010, 26: 2323 – 2330.
- [15] Fang C H, Zhu F Y, Fang Y, Zhou Y Q, Tao S, Xu S. Structure of aqueous potassium tetraborate solutions by X-ray scattering [J]. Phys. Chem. Liq., 2013, 51: 218 – 232.
- [16] Zhou Y Q, Fang C H, Fang Y, *et al.* Polyborates in aqueous borate solution: A Raman and DFT theory investigation [J]. Spectrochim. Acta, Part A, 2011, 83: 82 – 87.
- [17] 朱发岩, 房春晖, 房艳, 等. 四硼酸钾水溶液结构 [J]. 化学学报, 2012, 70: 445 – 452.
- [18] Zhu F Y, Fang C H, Fang Y, *et al.* Structure of aqueous potassium pentaborate solution [J]. J. Mol. Struct., 2015, 1083: 471 – 479.
- [19] Zhou Y Q, Higa S, Fang C H, *et al.* B(OH)₄ – hydration and association in sodium metaborate solutions by X-ray diffraction and empirical potential structure refinement [J]. Phys. Chem. Chem. Phys., 2017, 19: 27878 – 27887.
- [20] Zhang W Q, Fang C H, Fang Y, *et al.* Structure of aqueous cesium metaborate solutions by X-ray scattering and DFT calculation [J]. J. Mol. Struct., 2018, 1160: 26 – 32.
- [21] Zhu F Y, Fang C H, Fang Y, *et al.* Structure of aqueous potassium metaborate solution [J]. J. Mol. Struct., 2014, 1070: 80 – 85.
- [22] Zhu F Y, Yamaguchi T, Yoshida K, *et al.* Ion hydration and association in aqueous potassium tetrahydroxyborate solutions [J]. Analyst, 2020, 145: 2245 – 2255.
- [23] 刘红艳, 房春晖, 房艳, 等. 非晶态镍硼酸盐结构的 EXAFS 研究 [J]. 物理化学学报, 2014, 30: 1979 – 1986.
- [24] Zhou H X, Zhu F Y, Liu H Y, *et al.* Hydrolysis mechanism of double six-membered ring pentaborate anion [J]. Chem. Phys. Lett., 2020, 739: 136930.
- [25] Momii R K, Nachtrieb N H. Nuclear magnetic resonance study of borate-polyborate equilibria in aqueous solution [J]. Inorg. Chem., 1967, 6(6): 1189 – 1192.
- [26] Smith H D, Wiersem R J. Boron – 11 nuclear magnetic resonance study of polyborate ions in solution [J]. Inorg. Chem., 1972, 11(5): 1152 – 1154.
- [27] Salentine C G. High-field 11B NMR of alkali borates. Aqueous polyborate equilibria [J]. Inorg. Chem., 1983, 22(26): 3924 – 3928.
- [28] Onak T, Landesman H, Williams R E, *et al.* The B11 Nuclear Magnetic resonance chemical shifts and spin coupling values for various compounds [J]. J. Phys. Chem., 1959, 63: 1533 – 1535.
- [29] Toledano P, Benhassaine A. Rev. Chim. Minerale [J]. 1970, 7: 291 – 297.
- [30] Burns P C, Grice J D, Hawthorne F C. Borate minerals. I. Polyhedral clusters and fundamental building blocks [J]. The Canadian Mineralogist, 1995, 33: 1131 – 1151.
- [31] Barres M. Rev. Chim. Miner [J]. 1967, 4: 803.
- [32] Spessard J E. Investigations of borate equilibria in neutral salt solutions [J]. J. Inorg. Nucl. Chem., 1970, 32(8): 2607 – 2613.

Boron – 11 Nuclear Magnetic Resonance Study of Aqueous Potassium Pentaborate Solution

JIA Li-fan^{1,2,3}, ZHU Fa-yan^{1,2*}, ZHOU Yong-quan¹, LIU Hong-yan^{1,2},
WANG Yun-xia^{1,2,3}, WANG Guang-guo^{1,2,3}, JING Zhuan-fang^{1,2,3}, SONG Lu-lu^{1,2,3}

(1. Key Laboratory of Comprehensive and Highly Efficient Utilization of Salt Lake Resources, Qinghai Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Sciences, Xining, 810008, China; 2. Key laboratory of Salt Resources and Chemistry, Qinghai Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Sciences, Xining, 810008, China; 3. Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100049, China)

Abstract: The relationship between the type, content and solution concentration of boron-containing species in potassium pentaborate solution was studied using species distribution diagrams and NMR experiments. Studies have shown that potassium pentaborate is almost completely hydrolyzed into $B(OH)_3$ and $B(OH)_4^-$ in dilute solution (0.05 mol/kg(H_2O)). The main species in the concentrated solution (0.20 mol/kg(H_2O)) are $B(OH)_3$ and $B_3O_3(OH)_4^-$, while the content of $B_5O_6(OH)_4^-$ and $[B_4O_5(OH)_4]^{2-}$ is less. The formation constants K_1 , K_3 and K_5 of $B(OH)_4^-$, $B_3O_3(OH)_4^-$ and $B_5O_6(OH)_4^-$ were given by NMR experimental study. The reason for the low content of $B_5O_6(OH)_4^-$ is that it depolymerizes into other borate ions. The addition of ions promoted the formation of pentaborate, while high temperature promoted the $B_5O_6(OH)_4^-$ depolymerization.

Key words: Formation constant; NMR; Potassium pentaborate; Borate anions