

• 研究论文 •

四硼酸钾水溶液结构

朱发岩^{a,b} 房春晖^{*,a} 房 艳^a 周永全^a
许 沙^{a,b} 陶 松^{a,b} 曹领帝^{a,b}

(^a 中国科学院青海盐湖研究所 西宁 810008)

(^b 中国科学院研究生院 北京 100049)

摘要 研究了 298.15 和 323.15 K 广泛浓度范围内四硼酸钾溶液 pH, 并根据化学反应平衡常数和牛顿迭代法计算获得了溶液化学物种分布图. 典型样品用拉曼光谱进行核实. 研究表明, 高浓溶液中存在主要化学物种是 $\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4^{2-}$, 次要化学物种是 $\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_4^-$ 和 $\text{B}(\text{OH})_4^-$. 用 X 射线散射法研究了 298 和 323 K 高浓四硼酸钾溶液结构. 用几何模型定量描述 $\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4^{2-}$, $\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_4^-$ 和 $\text{B}(\text{OH})_4^-$ 离子内、离子间、分子间的相互作用, 并用最小二乘法进行精修. 模型计算和精修给出硼氧六元环内原子间距和配位数, 并与晶体结构很好一致, 表明高浓溶液中离子内有序程度较高. 同时给出 K^+ 和硼酸根离子水合数和水合距离, 以及接触离子对的结构信息, 并进一步简单讨论温度和浓度变化对溶剂结构的影响.

关键词 四硼酸钾; 溶液结构; X 射线散射; 接触离子对; 化学物种分布

Structure of Aqueous Potassium Tetraborate Solutions

Zhu, Fayan^{a,b} Fang, Chunhui^{*,a} Fang, Yan^a Zhou, Yongquan^a
Xu, Sha^{a,b} Tao, Song^{a,b} Cao, Lingdi^{a,b}

(^a Qinghai Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Sciences, Xining 810008)

(^b Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049)

Abstract The pH of aqueous $\text{K}_2\text{B}_4\text{O}_7$ solutions at 298.15 and 323.15 K at a wide range of concentration has been determined and the chemical species distribution of the solutions calculated from equilibrium constants by Newton iterative algorithm. The chemical species of typical samples were confirmed by Raman spectrum. The results show that the major species $\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4^{2-}$ and the minor chemical species $\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_4^-$ and $\text{B}(\text{OH})_4^-$ exist in highly concentrated aqueous solutions. The structure of highly concentrated aqueous $\text{K}_2\text{B}_4\text{O}_7$ solutions at 298 and 323 K was studied by X-ray scattering further. The interactions of intra-anion, interionic and intermolecular of $\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4^{2-}$, $\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_4^-$ and $\text{B}(\text{OH})_4^-$ were described quantitatively by geometrical model and calculated by least square method. The model calculation and refinement provided distance and coordination number between atoms in boroxol six-member ring, which are in good agreement with the crystal structure. The order degree in intra-anion is high in concentrated aqueous solutions. At the same time, we gained information about the hydration number and hydration distance of K^+ , borate ions and contact ion-pair. We also briefly discussed the effect of temperature and concentration on solvent structure.

Keywords potassium tetraborate; solution structure; x-ray scattering; contact ion-pair; chemical species

* E-mail: fangch@isl.ac.cn

Received May 31, 2011; revised August 3, 2011; accepted September 26, 2011.

Project supported by Joint Fund for Large Science Project of the National Natural Science Foundation of China and the Chinese Academy of Sciences (No. 11079047) and Main Direction Program of Knowledge Innovation of Chinese Academy of Sciences (No. KZCX2-EW-307).

中国科学院与国家基金委大科学工程联合基金(No. 11079047)和中国科学院知识创新性工程重要方向项目(No. KZCX2-EW-307)资助项目.

distribution

迄今为止,国内外对溶液结构X射线散射研究主要集中在相对简单的单原子离子水溶液^[1-5],对复杂多原子离子水溶液结构研究仍然很少,尤其是具有环状结构的硼酸盐溶液结构,文献中唯一见到的是对过饱和五硼酸钠溶液结构的研究^[6].水对拉曼光谱峰位影响较小、拉曼光谱峰位比较明确,通常用拉曼光谱法^[7-9]来研究硼酸盐溶液中离子存在形式.本文首先用pH酸度计测量研究硼酸根离子的化学物种分布图,再用拉曼光谱法进一步核实四硼酸钾溶液中硼酸根离子类型,然后用X射线散射法进一步研究溶液结构,即多聚硼酸根离子内原子间距和配位数,阴离子和阳离子的水合距离和水合数.

1 实验部分

1.1 样品合成及分析

本实验用天津永晟精细化工有限公司AR级B(OH)₃,天津市大陆化学试剂厂AR级KOH,按照K₂O-B₂O₃-H₂O相图^[10]计算并合成K₂B₄O₇·4H₂O晶体,由X射线粉晶衍射实验鉴定.二次水由SYZ-550型石英亚沸高纯水蒸馏器制得,电导率 $\lambda < 1 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$.用称量法配制溶液,并经甘露醇法^[11]核准.溶液物质的量浓度 c 、盐水摩尔比 R 、密度 d 、温度 T 、线吸收因子 μ 和化学计量体积 V 等数据如表1所示.

表1 K₂B₄O₇·RH₂O溶液的组成与性质

Table 1 Composition and properties of aqueous K₂B₄O₇·RH₂O solutions

溶液	$c/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	R	$d/(\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$	T/K	μ/cm^{-1}	V/nm^3
KB41550	2.954	15	1.488	323	5.088	0.2810
KB42050	2.309	20	1.371	323	4.211	0.3596
KB42525	1.924	25	1.315	298	3.703	0.2810
KB42550	1.906	25	1.303	323	3.669	0.4357

1.2 pH测量

用Orion 310P-01型pH酸度计测量溶液pH,精度为 ± 0.001 pH单位.水浴温度由赛福GDH-1050W型高精度恒温水浴里进行测量控制,精度在 ± 0.01 K.测量前先将样品恒温30 min,再分别用苯二甲酸氢钾、磷酸二氢钾和硼酸钠标准缓冲溶液进行校正.

1.3 拉曼散射实验

本实验采用陕西师范大学ALMEGA-TM激光拉曼

光谱仪,用石英玻璃管装载液体样品,激光光源波长为532 nm,最小功率为25 mW,累计扫描32次,得到拉曼光谱图.若溶液中有晶体析出,加热溶解后急冷至室温,再进行拉曼光谱实验.

1.4 X射线散射实验

用X'PertPro $\theta \sim \theta$ 型X射线衍射仪采集散射强度数据.采用D05012型超级恒温水浴恒温,精度为 ± 0.2 K.选用波长为0.07107 nm Mo K α 固定靶,管压50 kV,管流45 mA.测量前进行测角仪光轴调整,标准试样散射角检验和计数装置校正.用X'celerator探测器收集散射数据^[12].自行设计加工液体样品池,安装在步径为2 μm Z轴红外遥控样品台上.采用1/8°, 1/4°, 1/2°和1° DS-ASSX狭缝对,不同固定时间(200~2000 s),分4段对样品进行连续扫描.累计计数在 $2 \times 10^4 \sim 5 \times 10^4$ 光子,统计计数误差在1%以内.散射角 2θ 测量范围3°~150°,对应散射矢量 q ($q=4\pi\sin\theta/\lambda$)为4.63~170.8 nm⁻¹,其中1/4° DS-ASSX狭缝对采用液体自由表面散射法,其余三段在实验样品表面覆盖一层6 μm 厚度Mylar膜,防止样品蒸发使体系组成发生改变.大量实验^[12]和计算^[13]均表明:Mylar膜强度可直接从总强度中扣除.

1.5 散射数据处理

对散射强度进行窗口强度扣除、吸收校正、数据平滑、极化校正和多重散射校正.积分法和高角法联用计算标度因子,并将散射强度标度到电子单位.实验结构函数

$$i(q) = KI_p(q) - \sum_{i=1}^{N_{\text{atom}}} x_i \left[f_i^2(q) + (\Delta f_i'')^2 + \text{del}(q) \cdot I_i^{\text{incoh}}(q) \right] \quad (1)$$

式(1)中, K 表示标度常数; q 是散射矢量($q=4\pi\sin\theta/\lambda$); $I_i^{\text{incoh}}(q)$ 是原子 i 不相干散射,插值后乘以Breit-Dirac反冲因子; x_i 是含有一个K或B原子计量体积内第 i 种原子数目; $f_i(q)$ 表示原子 i 异常散射实部校正的散射因子, $\Delta f_i''$ 为原子 i 异常散射虚部校正项; $\text{del}(q)$ 是到达计数器的不相干散射分数. $I_i^{\text{incoh}}(q)$, $f_i(q)$ 和 $\Delta f_i''$ 均取自标准文献^[14].

q 加权结构函数 $q \cdot i(q)$,经傅氏变换获得径向分布函数(RDF) $D(r)$

$$D(r) = 4\pi r^2 \rho_0 + \frac{2r}{\pi} \int_0^{\max} q \cdot i(q) \cdot M(q) \cdot \sin(qr) dq \quad (2)$$

式(2)中, r 为径向距离; ρ_0 表示样品平均电子密度($\text{e}^2 \cdot$

nm^{-3}), $\rho_0 = [\sum x_i f_i(0)]^2 / V \cdot f_i(0)$ 为第 i 种原子 $q=0$ 时原子散射因子. $M(q)$ 为修饰函数

$$M(q) = \frac{\sum x_i [f_i^2(0) + (\Delta f_i^*)^2]}{\sum x_i [f_i^2(q) + (\Delta f_i^*)^2] \cdot \exp(-kq^2)} \quad (3)$$

式(3)中, k 为阻尼因子, 可任意选择. 由峰形计算和再次进行傅立叶变换, 以除去乱真峰.

根据几何结构模型, 由相互作用项中 i 原子的浓度 c_i , 原子对 $i-j$ 间距 r_{i-j} , Debye 温度因子 b_{i-j} 和相互作用数目 n_{i-j} 计算理论结构函数 $i(q)_{\text{calcd}}$

$$i(q)_{\text{calcd}} = \sum \sum x_i n_{ij} f_i(q) \cdot f_j(q) \cdot \sin(q \cdot r_{ij}) (q \cdot r_{ij})^{-1} \cdot \exp(-b_{ij} q^2) \quad (4)$$

实验结构函数和理论结构函数间误差用精修程序中最小二乘法计算得到最小误差平方和

$$U = \sum_{s_{\min}}^{s_{\max}} q^2 \{i(q)_{\text{exptl}} - i(q)_{\text{calcd}}\}^2 \quad (5)$$

为评估模型计算中所得结构参数的合适性, 在实际计算中通常使用 R 表示:

$$R = \left\{ \sum [i(q)_{\text{obs}} - i(q)_{\text{calc}}]^2 / [i(q)_{\text{obs}}]^2 \right\}^{1/2} \quad (6)$$

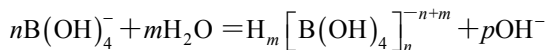
式中 $i(q)_{\text{obs}}$, $i(q)_{\text{calc}}$ 分别表示实验和理论计算的结构函数.

上述数据处理采用大型液体 X 射线散射数据处理程序包 KURVLR 进行, 结构参数的精修采用 NLPLSQ 程序包进行.

2 结果与讨论

2.1 溶液化学物种分布

图 1 给出 298.15 和 323.15 K 四硼酸钾溶液 pH- c 图. 如图 1 所示, 当 $c < 0.03 \text{ mol/L}$ 时, 298.15 K pH 随浓度升高而稍有下降, 而 323.15 K pH 随浓度升高而升高. $c > 0.03 \text{ mol/L}$ 时, 由于溶液浓度增大, 硼酸根离子发生聚合反应, 生成 OH^- , 使溶液 pH 增加. 这可由 Ingr^[15] 给出化学反应通式



粗略描述这种表面现象.

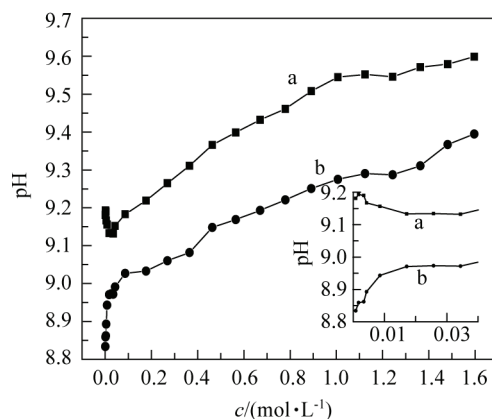


图 1 298.15 (a) 和 323.15 K (b) 时四硼酸钾溶液 pH- c 图
Figure 1 pH- c curves of aqueous $\text{K}_2\text{B}_4\text{O}_7$ solutions at 298.15 (a) and 323.15 K (b)

根据 Spessard^[16] 硼酸根离子在 4 mol/L KCl 介质中 298 和 331 K 化学平衡常数和广泛浓度范围内实测 pH 数据, 用牛顿迭代法计算出溶液中常见硼酸根离子化学物种分布图, 控制精度 $\varepsilon = 10^{-8}$. 图 2 中横坐标为四硼酸钾物质的量浓度(c), 纵坐标为溶液中某离子的硼浓度与总硼浓度($4c$)之比, 用 δ 表示, 如 $\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_4^-$ 含硼摩尔分数为 $3c_{\text{B}_3}/4c$, 其中 c_{B_3} 表示溶液中 $\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_4^-$ 浓度, c 表示溶液中总硼浓度. 从图中可知, 整个化学物种分布图有 3 个区域. 第一区域, 当四硼酸钾浓度 $0.0 < c < 0.06 \text{ mol/L}$ 时, $\text{K}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 晶体很大程度上溶解成 $\text{B}(\text{OH})_4^-$ 和 $\text{B}(\text{OH})_3$, 其余为 $\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_4^-$ 和 $\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4^{2-}$ 等. 随着四硼酸钾浓度增加, $\text{B}(\text{OH})_4^-$ 和 $\text{B}(\text{OH})_3$ 摩尔分数逐渐降低, 而 $\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_4^-$ 和 $\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4^{2-}$ 摩尔分数迅速增加. 第二区域, 当 $0.06 < c < 0.22 \text{ mol/L}$ 时, 溶液中主要化学物种为 $\text{B}(\text{OH})_4^-$, $\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_4^-$ 和 $\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4^{2-}$, 次要物种为 $\text{B}(\text{OH})_3$, $\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_5^{2-}$ 和 $\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4^-$. 随着浓度增加, $\text{B}(\text{OH})_4^-$ 和 $\text{B}(\text{OH})_3$ 摩尔分数逐渐降低, $\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4^{2-}$ 摩尔分数却明显增加, $\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_4^-$ 摩尔分数先升高到最大值后缓慢降低, 而 $\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_5^{2-}$ 和 $\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4^-$ 摩尔分数稍微升高. 第三区域, 当 $c > 0.22 \text{ mol/L}$ 时, 主要化学物种为 $\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4^{2-}$, $\text{B}(\text{OH})_3$ 和 $\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_4^-$, 次要化学物种为 $\text{B}(\text{OH})_4^-$, $\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_5^{2-}$ 和 $\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4^-$. 随着溶液浓度的不断增加, 硼酸根离子聚合度增大, $\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4^{2-}$ 逐渐变成优势的物种, $\text{B}(\text{OH})_4^-$, $\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_4^-$ 和 $\text{B}(\text{OH})_3$ 浓度逐渐降低, $\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_5^{2-}$ 和 $\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4^-$ 略微升高. 当四硼酸钾溶液浓度急剧升高直到过饱和溶液(298 K 溶解度为 11.26%; 323 K 为 20.1%)时, 溶液中物种分布仍在第三区域, 与相图^[10]给出的 $\text{K}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 是固液同组成化合物这一结论完全一致. 图 2 表明, 浓度升高的方向为等温蒸发过程的方向, 反之是等温稀释过程的方向. 温度对化学

物种分布也有不同程度的影响,随着温度升高, $B_4O_5(OH)_4^{2-}$, $B(OH)_3$ 和 $B_3O_3(OH)_4^-$ 升高; $B_5O_6(OH)_4^-$ 和 $B_3O_3(OH)_5^{2-}$ 稍有升高,而 $B(OH)_4^-$ 较大幅度降低.

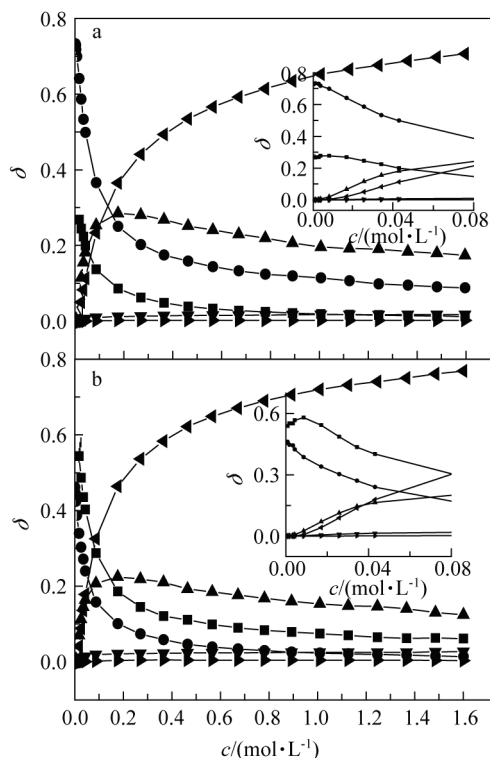


图 2 298 (a)和 323 K (b) $K_2B_4O_7$ 溶液中化学物种分布图
Figure 2 Distribution of chemical species in aqueous $K_2B_4O_7$ solutions at 298 (a) and 323 K (b)

■ $B(OH)_3$; ● $B(OH)_4^-$; ▲ $B_3O_3(OH)_2^-$; ▼ $B_3O_3(OH)_5^{2-}$; ◀ $B_4O_5(OH)_4^{2-}$; ▶ $B_5O_6(OH)_4^-$

2.2 $K_2B_4O_7$ 溶液拉曼光谱

图 3 为四硼酸钾晶体及盐水物质的量比为 1 : 25, 1 : 20 和 1 : 15 溶液拉曼光谱图. 图中 567 cm^{-1} 处 $B_4O_5(OH)_4^{2-}$ 特征振动峰最强^[9], 而在 $450\sim 480\text{ cm}^{-1}$ 处 $B_3O_3(OH)_4^-$ 和 $\sim 740\text{ cm}^{-1}$ 处 $B(OH)_4^-$ 振动峰较弱^[17]. 随着四硼酸钾溶液浓度减小, $B_4O_5(OH)_4^{2-}$ 的振动强度减弱, 表明 $B_4O_5(OH)_4^{2-}$ 发生解聚反应, 含量减小, 与图 2 结论一致. 有关拉曼光谱法研究 $K_2B_4O_7$ 溶液将另文详述.

2.3 液体散射曲线

图 4 给出样品标度到电子单位的散射强度、由溶液中所有原子计算的相干散射强度、不相干散射强度和独立散射强度曲线对比, 如图 4 所示实验散射强度曲线很好地落在独立散射强度曲线上, 表明散射实验和校正是令人满意的.

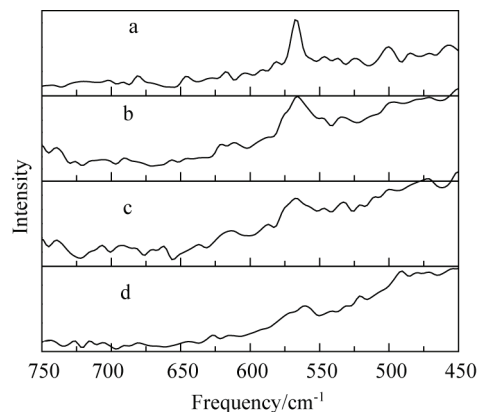


图 3 $K_2B_4O_7$ 溶液拉曼光谱图: 晶体(a), 盐水物质的量比 $R=1:15$ (b), $R=1:20$ (c), $R=1:25$ (d)

Figure 3 Raman spectra of aqueous $K_2B_4O_7$ solutions: crystal (a), salt-water molar ratios (R) of 1 : 15 (b), 1 : 20 (c), and 1 : 25 (d)

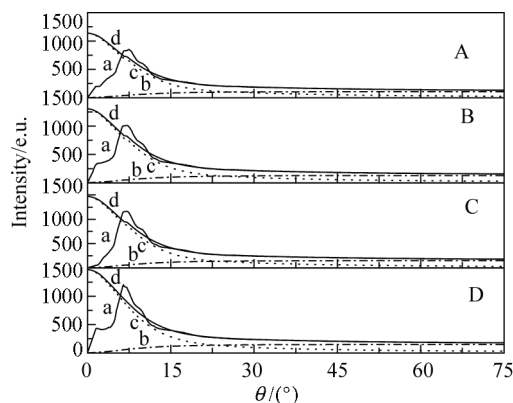


图 4 样品实验衍射强度(粗实线 a)、计算的相干散射强度(点划线 b)、不相干散射(虚线 c)和独立散射(细实线 d)曲线之间的比较

Figure 4 Comparison among scaled experimental diffraction intensity in electron unit (thick solid line a), calculated coherent scattering (dash dot line b), incoherent scattering (dash line c), independence scattering (thin solid line d) for samples

A: KB41550, B: KB42050, C: KB42525, D: KB42550

2.4 液体结构函数

表征溶液中原子之间干涉大小的实验结构函数 $i(q)$ 放大 q 倍后仍沿 0 轴上下振荡, 如图 5 实线所示, 表明实验和数据处理是可靠的. 图 5 中, $q < 25\text{ nm}^{-1}$ 时结构函数拟合的效果较差可能是长程相互作用影响的缘故.

2.5 径向分布函数

实验 q 加权结构函数经傅氏变换得到差值径向分布函数 $D(r) - 4\pi r^2 \rho_0$, 如图 6 所示. 由图可知在 $r < 0.1\text{ nm}$ 内没有乱真峰, 表明数据收集和处理将统计计数和系统误差降低到最小, 获得了高质量的散射数据.

图 6 中在 0.098 nm 处为水分子内 H—O 峰. BO_3 和

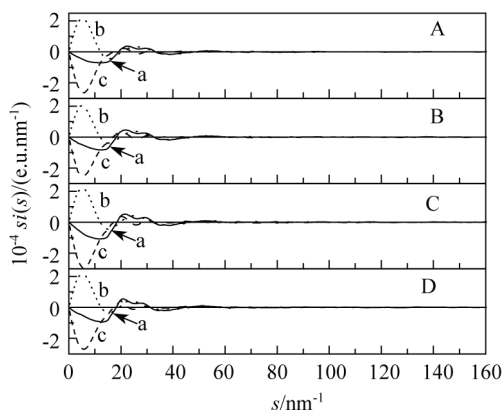


图 5 样品实验结构函数曲线(a)、模型结构函数曲线(b)及其差值曲线(c)比较

Figure 5 Comparison among experimental curve (a), model calculated structural function curve (b) and their difference curve (c) for samples

A: KB41550, B: KB42050, C: KB42525, D: KB42550

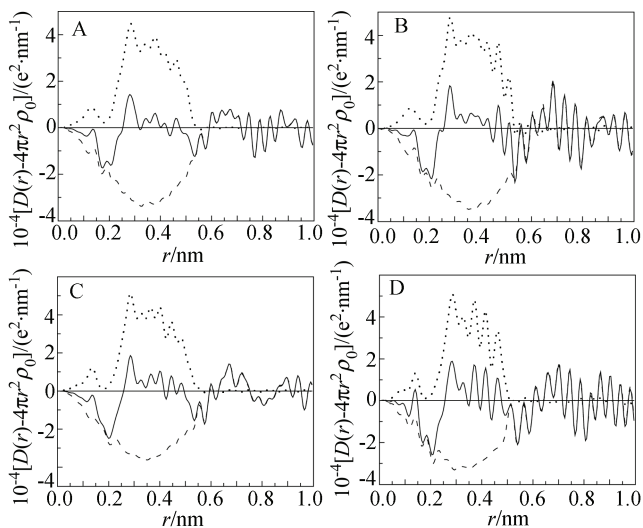


图 6 $K_2B_4O_7$ 溶液实验差值径向分布函数 $D(r) - 4\pi r^2 \rho_0$ 曲线: 实验曲线实线, 计算曲线点线和差值曲线点划线

Figure 6 Radial distribution functions in the form of $D(r) - 4\pi r^2 \rho_0$ of the aqueous $K_2B_4O_7$ solutions: experimental solid, calculated dotted, and their differential curves dashed

A: KB41550, B: KB42050, C: KB42525, D: KB42550

BO_4 中 B—O 距离出现在 0.143 nm, 0.242 nm O—O 相互作用较弱, 峰被淹没在强 O—O 氢键和 K—O(H_2O)相互作用峰之中. 在 0.26~0.31 nm 处有一强峰, 是由 K^+ 第一水合层中的 K—O(H_2O)相互作用峰、氢键峰和环内对位硼氧如 *para*-B(2)—O(10)峰叠加产生的. 假设 K^+ 第一水合层形成 8 配位结构是一正立方体, 则立方体顶点各原子间的相互作用距离为

$$cis-O-O(K) = \frac{2}{3} \times \sqrt{3} \times r_{K-O(H_2O)} = 0.33 \text{ nm}, \text{ 与 RDF}$$

0.33 nm 处峰恰好一致. 0.37 nm 处峰可归属为硼酸根离

子中 B— H_2O 距离和接触离子对 K^+ —B 相互作用峰的贡献. $B_4O_5(OH)_4^{2-}$ 中硼原子和同环另一 B 原子上端氧距离 B(2)—O(7)及环氧与异环环氧 O(1)—O(10)距离也对此峰有贡献. 0.40 nm 左右的峰可归属为溶液中 $K^+ \cdots K^+$ 相互作用, 这与晶体 $K_2B_4O_7 \cdot 2H_2O$ 中 $K^+ \cdots K^+$ 距离相接近. 0.46 nm 处峰是多组相互作用的叠加峰, 包括端位氧原子之间 O(8)—O(7)、硼原子和异环端氧 B(3)—O(8), K^+ 和环氧, 和 K^+ 第一水合层面对位 *para*-O—O (K^+) 距离. 0.5 nm 以后的相互作用十分复杂, 定性描述十分困难.

2.6 最佳几何模型设计

本模型设计主要考虑 $B_4O_5(OH)_4^{2-}$, $B_3O_3(OH)_4^-$ 和 $B(OH)_4^-$ 三种阴离子, 由化学物种分布图可知三种离子摩尔分数总和在 0.93 以上, $B_4O_5(OH)_4^{2-}$ 在 0.73 以上. 首先考虑离子内相互作用, 如 $B(OH)_4^-$, $B_3O_3(OH)_4^-$ 和 $B_4O_5(OH)_4^{2-}$ 离子内各原子间的距离和配位数, 然后考虑分子或离子间相互作用, 如水合 K^+ 、水合 $B_3O_3(OH)_4^-$ 和水合 $B_4O_5(OH)_4^{2-}$, 以及 K^+ 与 $B_4O_5(OH)_4^{2-}$ 或 $B_3O_3(OH)_4^-$ 缔合形成接触离子对的最近和次近距离及其配位数.

如图 7(a) 所示, $B_4O_5(OH)_4^{2-}$ 可看成两个变形 $B_3O_3(OH)_4^-$ 六元环公用桥氧形成, 其中含有 2 个三角形 BO_3 和 2 个四面体 BO_4 ; 环状 $B_3O_3(OH)_4^-$ 是由 2 个 BO_3 和一个 BO_4 构成, 如图 7(b) 所示. $B(OH)_4^-$ 为四面体构型, 其中 $B_3O_3(OH)_4^-$ 和 $B(OH)_4^-$ 可看成 $B_4O_5(OH)_4^{2-}$ 中结构单元. 假设其键长与 $B_4O_5(OH)_4^{2-}$ 和 $B_3O_3(OH)_4^-$ 两种阴离子中 BO_4 完全相同, 键角为 109° . 并假设三角形 $BO_3 \angle O-B-O$, 均为 120° . 模型中以总硼浓度计, 原子间距离初值一律由几何计算给出, 必要时对相近同种类型原子对距离进行加权处理, 对不同物种加权求出原子对数目. 根据晶体结构^[18-21], BO_3 中 B—O 平均键长 $r_{B-O_3} = 0.137$ nm, BO_4 中 B—O 平均键长 $r_{B-O_4} = 0.148$ nm. 为了进一步简化问题, BO_3 和 BO_4 的 B—O 距离进行加权平均, 距离为 $r_{B(2)-O(5)} = \frac{3}{7} \times r_{B-O_3} + \frac{4}{7} \times r_{B-O_4} = 0.144$ nm, 配位数加权值为 3.3, 其中位于六元环内为 *ortho*-B—O. BO_3 中 O—O₃ 距离 $r_{O-O_3} = 2 \times r_{B-O_3} \times \cos 30^\circ = 0.237$ nm, BO_4 中 O—O₄ 距离由余弦公式计算为 $r_{O-O_4} = (r_{B-O_3}^2 + r_{B-O_4}^2 - 2 \times r_{B-O_3} \times r_{B-O_4} \times \cos 109^\circ)^{1/2} = 0.242$ nm, 对两者进行加权平均 $r_{O(2)-O(5)} = \frac{6}{18} \times r_{O-O_3} + \frac{12}{18} \times r_{O-O_4} = 0.240$ nm, 原子对数目加权值为 $n = 4.3$, 其中环上记为 *meta*-O—O; 环内硼原子间距离 $r_{meta-B(1)-B(2)} = (r_{B-O_3}^2 + r_{B-O_4}^2 - 2 \times r_{B-O_3} \times r_{B-O_4} \times \cos 120^\circ)^{1/2} = 0.248$ nm, 以总硼浓度计其原子对数目 $n = 1.05$; 在 $B_4O_5(OH)_4^{2-}$ 和

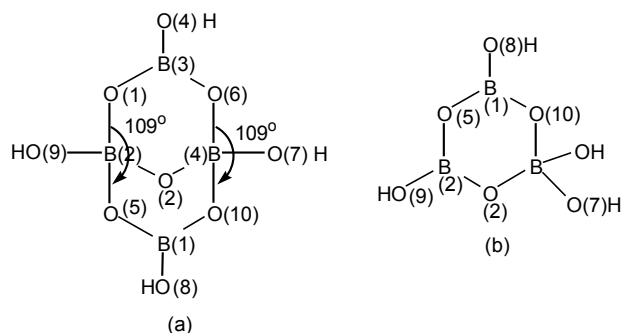


图7 $B_4O_5(OH)_4^{2-}$ (a)和 $B_3O_3(OH)_4^-$ (b)几何模型示意图
Figure 7 Schematic diagram of geometric model $B_4O_5(OH)_4^{2-}$ (a) and $B_3O_3(OH)_4^-$ (b)

$B_3O_3(OH)_4^-$ 中端氧-端氧 O(8)—O(7)距离可粗算为 0.479 nm, 以总硼浓度计原子对数目 $n=0.93$. 硼原子与间位端氧间距离可估算为 $r_{B(2)-O(7)}=(r_{B-O_4}^2+r_{B(1)-B(2)}^2-2\times r_{B-O_4}\times r_{B(1)-B(2)}\times\cos139^\circ)^{1/2}=0.369$ nm, 原子对数目 $n=2.17$. 另外 $B_4O_5(OH)_4^{2-}$ 中硼原子和异环端氧距离 $r_{B(3)-O(8)}=((\frac{5}{2}r_{B(2)-O(5)})^2+(\frac{3}{2}r_{B(2)-O(5)})^2-2\times\frac{5}{2}r_{B(2)-O(5)}\times\frac{3}{2}r_{B(2)-O(5)}\times\cos109^\circ)^{1/2}=0.476$ nm, 原子对数 $n=0.375$; 在 $B_4O_5(OH)_4^{2-}$ 中 B_3 原子和异环环氧间距离为 $r_{B(3)-O(10)}=(r_{B-O_4}^2+r_{B(1)-B(2)}^2-2\times r_{B-O_4}\times r_{B(1)-B(2)}\times\cos109^\circ)^{1/2}=0.325$ nm, 原子对数 $n=0.75$. 六元环内 B 原子和对位环氧 *para*-B(2)-O(10)距离为 $\frac{1}{2}\times r_{B-O_4}+\frac{1}{2}\times r_{B-O_3}+r_{B-O_3}=0.279$ nm, 原子对数目 $n=1.24$. 在 $B_4O_5(OH)_4^{2-}$ 中, 环氧和另一环上对位环氧距离为 $r_{O(1)-O(10)}=(r_{B-O_4}^2+r_{B-O_3}^2-2\times r_{B-O_4}\times r_{B-O_3}\times\cos109^\circ)^{1/2}=0.353$ nm, 原子对数目 $n=0.375$. 环氧和同环端氧(包括 $B_3O_3(OH)_4^-$)间距离 $r_{O(5)-O(7)}=3\times r_{B(2)-O(5)}=0.432$ nm, 原子对数目 $n=1.27$; 在 $B_4O_5(OH)_4^{2-}$ 中, 环氧和异环端氧距离为 $r_{O(5)-O(4)}=(r_{B(3)-O(5)}^2+r_{B-O_3}^2-2\times r_{B(3)-O(5)}\times r_{B-O_3}\times\cos109^\circ)^{1/2}=0.433$ nm, 原子对数目 $n=1.27$.

分子或离子间相互作用主要考虑 K^+ 第一水合层、 $B_4O_5(OH)_4^{2-}$ 和 $B_3O_3(OH)_4^-$ 第一水合层以及 K^+ 与 $B_4O_5(OH)_4^{2-}$ 和 $B_3O_3(OH)_4^-$ 缔合. 由于 $K_2B_4O_7$ 溶液盐水电质的量比分别为 1:15, 1:20 和 1:25, 未考虑本体水的影响和水合钾离子第二配位层. 假设 K^+ 第一水合数层为八配位的立方构型, $K^+-O(H_2O)$ 距离由计算给出, 配位数假定为 8.0. 对 $B_4O_5(OH)_4^{2-}$ 和 $B_3O_3(OH)_4^-$ 水合, 仅考虑三角形平面赤道水合, 而未考虑三角形轴向水合, 假设六元环上环氧和端氧或环氧位置发生水合, 满足 O 原子变形四面体稳定结构. 因此有 2 个水分子在环氧和桥氧位置发生水合, 而在端氧位置有 3 个 H_2O 分子参与水合, 形成第一水合层. 假设端氧或环氧位置形

成接触离子对 $KB_4O_5(OH)_4^-$ 和 $KB_3O_3(OH)_4^0$.

2.7 模型计算结果

将模型设计得到的原子对相互作用参数 r_{ij} 和 n_{ij} 作为初值, b_{ij} 为 0.01 附近的任意值, 输入 KURVLR 程序, 按照方程(4)构造理论结构函数, 通过反复计算 r_{ij} , n_{ij} 和 b_{ij} , 再将计算结果带入 NLPLSQ 程序进行精修. 计算结果如图 4 所示, 计算的加权结构函数和实验加权结构函数基本重合. 图 6 给出 $D(r)-4\pi r^2\rho_0$ 实验值与计算值的比较, 可看出模型计算和实验 $D(r)-4\pi r^2\rho_0$ 形状很好一致. 这表明模型设计、模型理论计算和结构参数精修是令人满意的, 并证实溶液中存在化学物种及其水合和缔合反应. 计算获得最优结构参数见表 2, 4 个样品最后精修的 R 因子在 0.172~0.196 之间.

在 $K_2B_4O_7$ 溶液中, 水分子内 H—O 距离精修为 0.086 nm, 配位数为 2 左右. 精修 BO_3 和 BO_4 中硼氧加权平均距离 B(2)—O(5)为 0.135 nm, 比模型设计值 0.144 nm 小. BO_3 和 BO_4 中氧-氧加权平均距离 O(2)—O(5)为 0.245 nm, 更接近 BO_4 中 O—O 距离 0.242 nm. 端氧-端氧原子 O(8)—O(7)距离在 0.463~0.479 nm 之间, 比模型设计 0.479 nm 小. $B_4O_5(OH)_4^{2-}$ 中, BO_3 中 B 原子和异环环氧 B(3)—O(10)间距离精修值约为 0.325 nm, 与模型设计值 0.325 nm 一致, 此相互作用只存在于四硼酸根离子中. 硼原子与间位端氧间 B(2)—O(7)距离精修均值为 0.365 nm, 与模型设计值 0.369 nm 相接近. 硼原子和异环端氧 B(3)—O(8)距离在 0.47~0.48 nm 间. 六元环内 B 原子和对位环氧 *para*-B(2)—O(10)距离约为 0.280 nm, 与模型设计 0.279 nm 一致. 环氧和另一环上对位环氧 O(1)—O(10)距离为 0.360 nm, 与模型设计值接近. 环氧和同环端氧 O(5)—O(7)距离在 0.44~0.443 nm 内, 比模型中 0.432 nm 稍大, 进一步证明溶液中的离子结构不像模型设计的那样规则而稍有变化. 通过模型计算溶液结构参数表明溶液中确实存在 $B_4O_5(OH)_4^{2-}$, $B_3O_3(OH)_4^-$ 和 $B(OH)_4^-$ 三种阴离子, 它们组成与物种分布图相符. 上述计算证实, $B_4O_5(OH)_4^{2-}$, $B_3O_3(OH)_4^-$ 和 $B(OH)_4^-$ 离子内相互作用具有高度有序性.

溶液中分子或离子间相互作用主要考虑 K^+ 和硼酸根离子间的相互作用. K^+ 第一水合层 $K-O(H_2O)$ 平均水合距离为 0.289 nm, 近似形成 8 ± 0.22 配位的水合结构. Ohtomo^[22] $K-O(H_2O)$ 距离在 0.260~0.295 nm 范围内, 比 Impey 等^[23,24] 计算机模拟结果 0.268~0.271 nm 大. Tongraar 等^[25] 用 QM/MD 方法研究了 K^+ 的水合结构, 得出 K^+ 第一水合层的水合数为 8.3 ± 0.3 , 表明本文模型计算结果与前人研究结论相一致. 硼酸根离子的水合距离在 0.366~0.382 nm 间, 与晶体 B—O(H_2O)距离相接

表 2 模型精修的最优结构参数

Table 2 The optimal structure parameters from model refinement

Samples	KB41550			KB42050			KB42525			KB42550		
Interactions	$r_{ij} \times 10^{-1}/\text{nm}$	$b_{ij}/10^2 \text{ nm}^2$	n_{ij}	$r_{ij} \times 10^{-1}/\text{nm}$	$b_{ij}/10^2 \text{ nm}^2$	n_{ij}	$r_{ij} \times 10^{-1}/\text{nm}$	$b_{ij}/10^2 \text{ nm}^2$	n_{ij}	$r_{ij} \times 10^{-1}/\text{nm}$	$b_{ij}/10^2 \text{ nm}^2$	n_{ij}
O-H	0.87±0.04	0.05±0.02	2.9±0.1	0.87±0.01	0.027±0.005	2.20±0.07	0.88±0.01	0.031±0.006	2.0	0.84±0.016	0.004±0.001	2.0
B(2)-O(5)	1.30±0.001	0.02±0.003	3.2±0.15	1.35±0.023	0.017±0.003	3.35±0.14	1.36±0.01	0.0052±0.0003	3.35±0.15	1.40±0.012	0.014±0.007	3.8
O(5)-O(2)	2.41±0.007	0.0191±0.0022	4.4	2.41±0.01	0.006±0.0002	3.52±0.11	2.47±0.009	0.017±0.003	4.0±0.12	2.54±0.012	0.035	4.4
B(1)-B(2)	2.48	0.03	1.08	2.84±0.2	0.0095	1.04	2.44±0.17	0.029	1.05	2.51±0.21	0.035	1.0
O(8)-O(7)	4.64	0.004	1.05	4.75	0.001	1.09±0.2	4.76	0.004	0.93	4.63	0.009	1.05±0.23
B(3)-O(10)	3.27±0.09	0.005	0.78	3.27±0.11	0.004	1.23±0.41	3.2±0.11	0.004	0.75	3.88±0.14	0.006	0.77±0.003
B(2)-O(7)	3.70±0.023	0.009	3.7	3.64±0.023	0.001	3.26±0.28	3.651	0.001	3.42±0.28	3.65±0.03	0.001	3.04±0.31
B(3)-O(8)	4.66	0.002	0.4	4.71	0.002	0.48	4.68	0.004	0.38	4.76±0.43	0.004	0.38
B(2)-O(10)	2.79±0.035	0.0034	1.59	2.80	0.009±0.0002	1.76±0.20	2.80±0.06	0.003	1.27±0.26	2.79	0.002	1.34±0.3
O(1)-O(10)	3.57±0.11	0.0033	0.38	3.63±0.11	0.0028	0.38	3.56	0.0032	0.375	3.595	0.0025	0.403±0.02
O(5)-O(7)	4.41	0.0048±0.0002	1.97±0.17	4.42	0.004	1.97	4.39±0.04	0.009±0.0006	2.03±0.23	4.35	2.2±0.2	2.03
K-O(H ₂ O)	2.91±0.004	0.036±0.001	8.12±0.12	2.90±0.01	0.031±0.001	8.24±0.12	2.88±0.005	0.023±0.001	8.22±0.01	2.92±0.01	0.042±0.002	8.3±0.15
H-Bonding	2.82±0.05	0.01	1.86±0.24	2.78±0.004	0.001	2.02±0.2	2.76±0.05	0.024	2.12	2.85±0.04	0.009	2.1±0.28
B-O(H ₂ O)	3.83±0.013	0.0045	6.0	3.70±0.02	0.004	4.5±0.3	3.65	0.001	9.22±0.3	3.78±0.02	0.001	6.5
K-K	4.10±0.01	0.007	1.18±0.24	3.94±0.009	0.005	1.5±0.04	4.0	0.003	1.6	4.11	0.006	1.46±0.06
K-B	3.82	0.0008	1.2	3.67±0.05	0.001	1.1	3.75	.001	1.09±0.2	3.79	0.0034±0.0001	1.1±0.26
K-O(ring)	4.56	0.031	4.2	4.25±0.009	0.0065	4.23±0.13	4.36±0.01	0.009	4.2	4.61±0.02	0.015±0.004	3.85
O-O(K1)	3.46±0.007	0.013±0.002	12.0	3.41±0.007	0.008	12.1±0.20	3.3±0.007	0.003	11.9±0.44	3.4±0.009	0.013	12.8±0.3
O-O(K2)	4.7	0.011	12.0	4.69	0.002	7.43	4.89	0.02	11.9			
K-O	5.0	0.01	1.9	5.071±0.019	0.005	2.2						
R-factor	0.20			0.17			0.18			0.18		

注: 表中带有误差为精修结果, 不带误差为固定值。

近。以总硼浓度计, 平均配位数在 4~9 之间, 表明随着溶液浓度的升高, 硼酸根离子发生聚合反应, $\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_4^-$ 和 $\text{B}(\text{OH})_4^-$ 浓度逐渐降低, $\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4^{2-}$ 浓度升高。阴离子与阳离子的缔合作用, 也能使平均水合数降低。

离子缔合主要考虑 $\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4^{2-}$ 和 $\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_4^-$ 与 K^+ 形成接触离子对, $\text{B}(\text{OH})_4^-$ 由于浓度低可忽略与 K^+ 缔合。当硼酸根离子与 K^+ 形成三配位接触离子对时, $\text{K}^+\text{—B}$ 距离在 0.33 nm 左右; 当 K^+ 与环氧和端氧形成双配位接触离子对时, 根据余弦公式计算得到

$$r_{\text{K-B}} = \frac{r_{\text{K-O}(\text{H}_2\text{O})}}{\cos 30^\circ} = 0.334 \text{ nm},$$

而模型计算和精修都给出 $\text{K}^+\text{—B}$ 距离在 0.38 nm 左右。因此可见溶液中不存在硼酸根形成三齿或双齿配位到 K^+ 缔合形式, 只存在单齿配位形式。单齿配位接触离子对可分为两种情况, 即端氧配位或环氧配位。当端氧配位时, 根据余弦定理

$$\cos \theta = \frac{r_{\text{B-O}_4}^2 + r_{\text{K-O}(\text{H}_2\text{O})}^2 - r_{\text{K-B}}^2}{2 \times r_{\text{B-O}_4} \times r_{\text{K-O}(\text{H}_2\text{O})}}$$

计算出 $\theta = 119 \pm 3^\circ$ 。当环氧配位时, K—B 距离为 $r_{\text{K-B}} = (r_{\text{K-O}(\text{H}_2\text{O})}^2 + r_{\text{K-B}}^2 - 2 \times r_{\text{K-O}(\text{H}_2\text{O})} \times r_{\text{K-B}} \times \cos 120^\circ)^{1/2} =$

0.384 nm。本工作中主要化学物种是 $\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4^{2-}$, $\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4^{2-}$ 与 K^+ 缔合理应占多数。

2.8 浓度温度对水合结构的影响

图 8(A) 给出同温度异浓度下 KB41550 (a) 和 KB42050 (b) 溶液的 RDFs 比较图。从图中得知, 0.28 nm 以前, RDF 峰未发生较大变化; 在 0.28 nm 处变化较大, 较稀溶液氢键峰明显高于较浓溶液; 0.28 nm 以后, 较浓溶液 r 值比较稀溶液低, 整体向左迁移, 表明原子间变得紧凑。与表 2 结合可以看出, 浓度较高溶液在 0.327 nm 处硼原子和异环端氧间相互作用 B(3)—O(10) 峰左移并淹没在氢键峰中, 使氢键峰宽化; 模型精修表明, 在较浓溶液中易形成离子对, K—B , $\text{K}^+ \cdots \text{K}^+$ 配位数都增大。

图 8(B) 为同浓度异温度 $\text{K}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 溶液 RDFs 对比图。由图可知, 温度升高氢键明显变弱。由于温度升高, 水四面体结构破坏较为严重。而温度降低水四面体结构破坏程度较小, 氢键作用增强。0.28 nm 后, 随温度升高, 原子间距增大, 表面上看 r 值有一种向右迁移的趋势。模型精修结构给出 323 K 时 $\text{K}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 溶液中 K—B , $\text{K}^+ \cdots \text{K}^+$ 离子对配位数大于 298 K 时配位数, 表明升高温度有利于离子对形成。

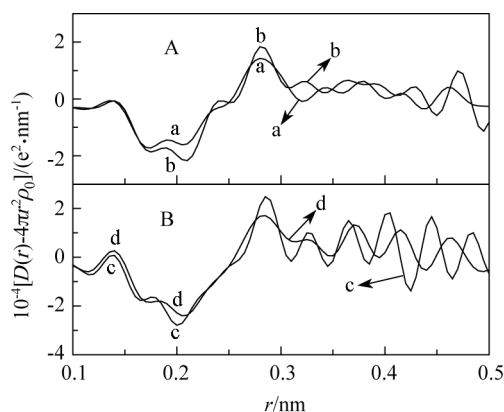


图 8 $K_2B_4O_7$ 溶液同温度异浓度(A)和同浓度异温度(B)差值径向分布函数对比图

Figure 8 Comparison of DRDF for aqueous $K_2B_4O_7$ solutions at different concentrations and different temperatures

a, KB41550; b, KB42050; c, KB42525; d, KB42550

3 结论

由 pH 测量和化学物种分布图可知, 稀溶液中 $B_4O_5(OH)_4^{2-}$ 很大程度上解聚成 $B(OH)_4^-$ 和 $B(OH)_3$; 当 $0.06 < c < 0.22$ mol/L 时溶液中主要化学物种为 $B(OH)_4^-$, $B_3O_3(OH)_4^-$ 和 $B_4O_5(OH)_4^{2-}$; 当 $c > 0.22$ mol/L 时主要化学物种为 $B_4O_5(OH)_4^{2-}$, 次要物种 $B(OH)_4^-$ 和 $B_3O_3(OH)_4^-$; 由 Raman 光谱证实高浓溶液中主要物种是 $B_4O_5(OH)_4^{2-}$, 特征振动峰为 567 cm^{-1} ; 由 X 射线散射法研究了高浓四硼酸钾溶液的结构. 模型计算和精修表明, 硼酸根离子 $B_4O_5(OH)_4^{2-}$, $B_3O_3(OH)_4^-$ 和 $B(OH)_4^-$ 内相互作用原子间距离和配位数与水合 $K_2B_4O_7$ 晶体中原子间距离基本接近. K^+ 第一水合层形成近似立方体八配位构型, K-O(H_2O)距离为 0.289 nm ; 硼酸根离子存在第一水合层, $B(B_4O_5(OH)_4^{2-})-O(H_2O)$ 或 $B(B_3O_3(OH)_4^-)-O(H_2O)$ 距离在 $0.36\sim 0.38\text{ nm}$ 范围内, 水合数在 $4\sim 9$ 范围内. K^+ 与硼酸根离子以单齿配位形式形成离子对, 距离为 0.38 nm , 溶液浓度越大越有利于硼酸根离子嵌入 K^+ 第一水合层; 随溶液浓度升高, 氢键贡献有所减弱. 随温度降低, 氢键贡献有所增强.

致谢 作者对宋彭生、高世扬、陈敬清、夏树屏、徐光宪、马礼敦、杨家振、高胜利、钟辉、胡满成、尉志武、刘志宏、姜晓明、赵宇亮和于养信等教授多年来关心、支持和指导本工作, 表示衷心感谢.

References

- Marcus, Y. J. *Solution Chem.* **1996**, 25, 455.
- Bakker, H. J.; Skinner, J. L. *Chem. Rev.* **2010**, 110, 1498.
- Megyes, T.; Balint, S.; Peter, S.; Grosz, T.; Bako, I.; Krienke, H.; Bellissent-Funel, M. C. *J. Phys. Chem. B* **2009**, 113, 4054.
- Fang, C. H. *Prog. Chem.* **1996**, 8, 318 (in Chinese). (房春晖, 化学进展, **1996**, 8, 318.)
- Marcus, Y.; Hefter, G. *Chem. Rev.* **2006**, 106, 4585.
- Zhou, Y. Q.; Fang, C. H.; Fang, Y. *Acta Phys.-Chim. Sin.* **2010**, 26, 2323 (in Chinese). (周永全, 房春晖, 房艳, 物理化学学报, **2010**, 26, 2323.)
- Liu, Z. H.; Gao, B.; Hu, M. C.; Li, S. N.; Xia, S. P. *Spectrochim. Acta, Part A* **2003**, 59, 2741.
- Takekiyo, T.; Yoshimura, Y. *J. Phys. Chem. A* **2007**, 111, 6039.
- Li, J.; Xia, S. P.; Gao, S. Y. *Spectrochim. Acta* **1995**, 51A, 519.
- Toledano, P. *Rev. Chim. Miner.* **1964**, 1, 372.
- Qinghai Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Sciences, *Analysis of Salt and Brine*, Science Press, Beijing, **1988**, pp. 55~57 (in Chinese). (中国科学院青海盐湖研究所, 卤水和盐的分析方法, 科学出版社, 北京, **1988**, pp. 55~57.)
- Xu, J. X.; Fang, Y.; Fang, C. H. *Comput. Appl. Chem.* **2009**, 26, 553 (in Chinese). (徐继香, 房艳, 房春晖, 计算机与应用化学, **2009**, 26, 553.)
- Fang, C. H.; Ma, P. H.; Fang, Y.; Yang, B.; Lei, Y. C. *Acta Chim. Sinica* **2000**, 58, 1393 (in Chinese). (房春晖, 马培华, 房艳, 杨波, 雷亚川, 化学学报, **2000**, 58, 1393.)
- Prince, E. *International Tables for Crystallography*, Vol. C, 3rd ed., Kluwer Academic Publishers, London, **2004**, pp. 230~235; 255; 555~556; 658.
- Ingri, N. *Acta Chem. Scand.* **1963**, 17, 573.
- Spessard, J. E. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1970**, 32, 2607.
- Liu, Z. H.; Gao, B.; Li, S. N.; Hu, M. C.; Xia, S. P. *Spectrochim. Acta, Part A* **2004**, 60, 3125.
- Christ, C. L.; Clark, J. R. *Phys. Chem. Miner.* **1977**, 2, 59.
- Levy, H. A.; Lisensky, G. C. *Acta Cryst.* **1978**, B34, 3502.
- Martinez-Ripoll, M.; Martinez-Carrera, S.; Garcia-Blanco, S. *Acta Cryst.* **1971**, B27, 672.
- Menchetti, S.; Sabelli, C. *Acta Cryst.* **1978**, B34, 1080.
- Ohtomo, N.; Arakawa, K.; Takeuchi, M.; Yamaguchi, T.; Ohtaki, H. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1981**, 54, 1314.
- Impey, R. W.; Maden, P. A.; McDonald, I. R. *J. Phys. Chem.* **1983**, 87, 5071.
- Migliore, M.; Fornili, S. L.; Spohr, E.; PblinkL, G.; Heinzinger, K. Z. *Naturforsch* **1986**, A41, 826.
- Tongraar, A.; Liedl, K. R.; Rode, B. M. *J. Phys. Chem. A* **1998**, 102, 10340.

(A1105313 Cheng, B.)