

五硼酸铷溶液的物化性质及物种分布

苗军涛^{1,2}, 房艳¹, 房春晖¹, 朱发岩¹, 刘红艳^{1,2}, 周永全¹,
戈海文¹, 孙鹏超^{1,2}, 赵晓婵^{1,2}

(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. 中国科学院大学, 北京 100049)

摘要: 碳酸铷、硼酸化学计量比混合, 蒸发溶液, 直至五硼酸铷 $\text{RbB}_5\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 晶体析出。经粉末 X 射线衍射、拉曼光谱、热重/微商热重/差示扫描量热 (TG/DTG/DSC)、原子吸收光谱等实验方法, 确定其化学组成及结构, 298.15、333.15 K 时测量溶液的物理化学性质 (密度、电导、pH), 并与经验方程进行拟合, 研究五硼酸铷溶液的物化性质随浓度、温度的变化规律。根据文献报道的平衡常数、实验测量的 pH 数据, 采用牛顿迭代法进一步探讨了五硼酸铷溶液中主要存在的硼酸根离子物种分布规律。

关键词: 五硼酸铷; 物化性质; 物种分布; 多聚硼酸根阴离子

中图分类号: TQ128.5

文献标识码: A

文章编号: 1008-858X(2017)01-0030-07

1 引言

近年来, 硼酸盐化合物的研究受到越来越多学者的关注。究其原因, 缘于其在诸多领域表现出来的优异性能, 如荧光^[1]、催化^[2]、磁性^[3]、磷光^[4-5]和非线性光学^[6-13]等方面。本文所要研究的 $\text{RbB}_5\text{O}_8(\text{OH})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 化合物, 因其结构与 $\text{KB}_5\text{O}_8(\text{OH})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 相同, 是一种潜力很大的非线性光学材料。其中, $\text{Rb}_2\text{Ca}[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4]_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ^[14]、 $\text{Rb}_2\text{CaB}_8\text{O}_{26}\text{H}_{24}$ ^[12]、 $\text{Rb}_2\text{Co}[\text{B}_6\text{O}_7(\text{OH})_6]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ^[15]、 $\text{Li}_6\text{Rb}_5\text{B}_{11}\text{O}_{22}$ ^[16]、 $\text{Rb}_4[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4]_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ^[11]、 $\text{Rb}_2\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot 3.6\text{H}_2\text{O}$ ^[17]、 $\text{RbB}_5\text{O}_8(\text{OH})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ^[18] 等化合物已见报道。这些硼酸盐之所以可以作为非线性光学材料, 也是因为其自身结构的特殊性, 如具

有较大的非线性光学系数、较宽的透光范围以及较高的损伤阈值等。不过, 有关 RbB_5O_8 溶液的物理化学性质 (密度、电导率、pH)、多聚硼酸根离子在溶液中的存在类型、含量、硼酸根离子间的物种形成, 报道甚少。本文采用 XRD、Raman 光谱、TG/DTG/DSC、原子吸收光谱等实验分析, 并测定样品溶液的物化性质, 研究与五硼酸铷水溶液结构敏感的物化性质 (密度、电导率、pH), 与经验方程进行拟合, 研究物化性质随浓度、温度的变化规律。若实验获得的数据与经验方程拟合得很好, 则可在复杂条件下利用经验方程直接计算获得物化数据, 这对于实际应用有着很重要的指导意义, 也有利于揭示溶液中可能存在的多聚硼酸根离子的类型、含量以及不同多聚硼酸根离子间物种的形成。

收稿日期: 2015-12-16; 修回日期: 2016-01-08

基金项目: 国家自然科学基金项目 (21373251); 中国科学院知识创新工程重要方向项目 (KZCX2-EW-307)

作者简介: 苗军涛 (1990-), 男, 硕士研究生, 主要研究方向溶液结构化学。

通信作者: 房艳, Email: fangy8@isl.ac.cn; 房春晖, Email: fangch@isl.ac.cn。

2 实验部分

2.1 样品制备

实验使用新疆有色金属研究所化工试剂厂 AR 级 Rb_2CO_3 , 天津市科密欧化学试剂有限公司 AR 级 H_3BO_3 。按化学计量比混合, 加入一定量的二次水, 加热搅拌至溶液沸腾。 CO_2 释放完全后, 蒸发溶液, 直至五硼酸铷晶体析出, 过滤母液, 冲洗 2~3 次, 恒温干燥, 保存。

2.2 仪器及实验条件

荷兰 PANalytical 公司 X' Pert Pro 型 X 射线衍射仪, 室温下选择 Cu 靶 K_α ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$) 辐射, 测量角度范围 $4 \sim 70^\circ$, 扫描宽度 0.017° ; 法国 JobinYvon 公司 LabRAM HR800 型激光共焦拉曼光谱仪, 波长 514 nm , 功率 20 mW , 曝光时间 30 s , 测量波数范围 $100 \sim 4000 \text{ cm}^{-1}$; 澳大利亚 GBC 公司原子吸收光谱仪; 美国热电公司 SDT Q600 型同步热分析仪, 升温速率 $5.0 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$, 测温范围 $30 \sim 800 \text{ }^\circ\text{C}$ 。

3 结果与讨论

3.1 粉末 X 射线衍射

取少量合成的五硼酸铷晶体, 室温下进行粉末 X 射线衍射实验, 并与标准图谱 $\text{RbB}_5\text{O}_8(\text{OH})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (ICSD NO. 29406) 对比。图 1 表示的是样品 X 射线衍射图, 可以看出合成的样品与标准物质具有很好的一致性。

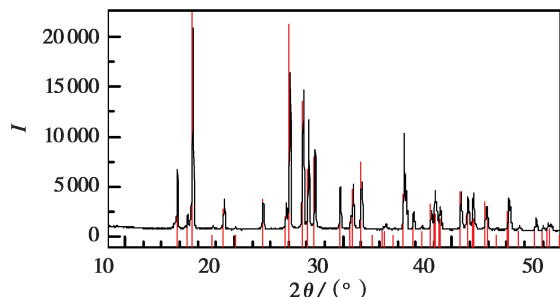


图1 五硼酸铷晶体粉末 X 射线衍射

Fig. 1 Powder X-ray diffraction of rubidium pentaborate

3.2 拉曼光谱

$400 \sim 1200 \text{ cm}^{-1}$ 是研究多聚硼酸盐的最佳区域, 因此也被称为硼酸盐的特征吸收带。根据图 2, 可以得出在不同的波数范围内存在的硼酸根离子。 457 、 508 、 767 和 785 cm^{-1} 出现的 4 个峰归属 B-O 四面体 (BO_4) 的对称伸缩振动, 而 916 cm^{-1} 出现的峰归属 B-O 平面三角形 (BO_3) 的对称伸缩振动。 554 cm^{-1} 附近出现的最强峰属于 $\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4^-$ 的特征峰, 从而证实合成的物质为五硼酸铷晶体。

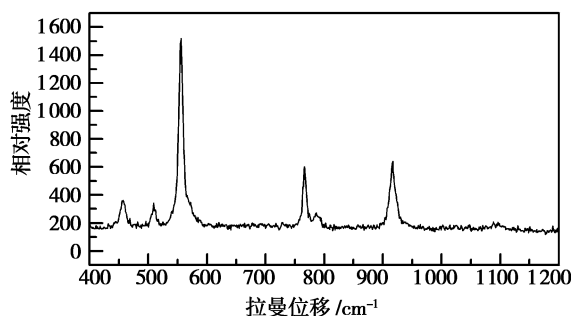


图2 五硼酸铷 Raman 光谱

Fig. 2 Raman spectrum of rubidium pentaborate

3.3 化学组成分析

通过化学组分的分析, 确定合成样品中氧化铷、三氧化二硼和水的摩尔比。加入甘露醇, 使用氢氧化钠标准溶液滴定, 测定硼的含量; 原子吸收光谱仪上测定铷的含量; 同步热分析仪分析其脱水过程, 并测定含水量。图 3 表示的是样品的 TG/DTG/DSC 曲线, TG 曲线中, 只存在一个主要的重量损失峰, 其值大概在 21.16% (理论值 21.22%), 这样的结果与 $\text{RbB}_5\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 分子中完全脱除 4 个水分子获得的结果几乎一致。在 DTG 曲线中, $171.2 \text{ }^\circ\text{C}$ 出现了一个很明显的尖峰, 它表示在该温度下脱水速率达到了最大值。同时, 在 DSC 曲线中, $174.0 \text{ }^\circ\text{C}$ 出现的吸热峰表明 $\text{RbB}_5\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 脱水转变成 RbB_5O_8 , 而 $769.6 \text{ }^\circ\text{C}$ 附近出现的另一吸热峰则是 RbB_5O_8 的共熔峰。除了这两个吸热峰之外, 图中还可清楚的看到两个放热峰, 均由 RbB_5O_8 不同晶型间的转变产生。 $466.2 \text{ }^\circ\text{C}$ 出现的峰是 $\text{RbB}_5\text{O}_8(\text{I})$ 转变成 $\text{RbB}_5\text{O}_8(\text{III})$, 而

589.5 °C 出现的另一放热峰则是 RbB_5O_8 (Ⅲ) 转变成 RbB_5O_8 (Ⅱ)^[19]。根据上述分析,氧化铷、三氧化二硼的摩尔比近似等于 1:5,可写成 $n(\text{Rb}_2\text{O}):n(\text{B}_2\text{O}_3)=1:5$,且有 4 个水分子,故其化学分子式可以准确表示为 $\text{RbB}_5\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 。

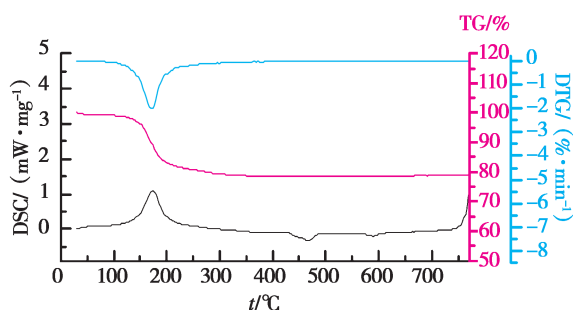


图 3 五硼酸铷 TG/DTG/DSC 曲线

Fig. 3 TG/DTG/DSC curves of rubidium pentaborate

3.4 物化性质测量

在 298.25、333.15 K 温度下,采用比重瓶法测定 RbB_5O_8 溶液的密度。测量得到的实验数据与 Connaughton 方程^[20]进行拟合,其表达式为,

$$\rho - \rho_w^0 = am + bm^{3/2} + cm^2 + dm^{5/2}.$$

式中, ρ_w^0 表示的是纯水在给定温度下的密度值,298.15、333.15 K 时纯水的密度分别是 0.997 043、0.983 191 $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$; a、b、c、d 则是与温度有关的参数; m 表示溶液的质量摩尔浓度。拟合结果列于表 1,图 4 为样品溶液的密度曲线。可以看出,实验测量的数据与经验方程吻合得较好。同一温度下,密度随浓度的增大而增大;然而,同一浓度条件下,密度随温度的增大而减小。

表 1 Connaughton 方程的最小二乘拟合结果

Table 1 The least-squares fitted parameters of Connaughton equation

T/K	a	b	c	d	R^2
298.15	-0.241 7	7.319	-37.36	60.63	0.999 9
333.15	-0.658	6.589	-15.58	11.49	0.999 9

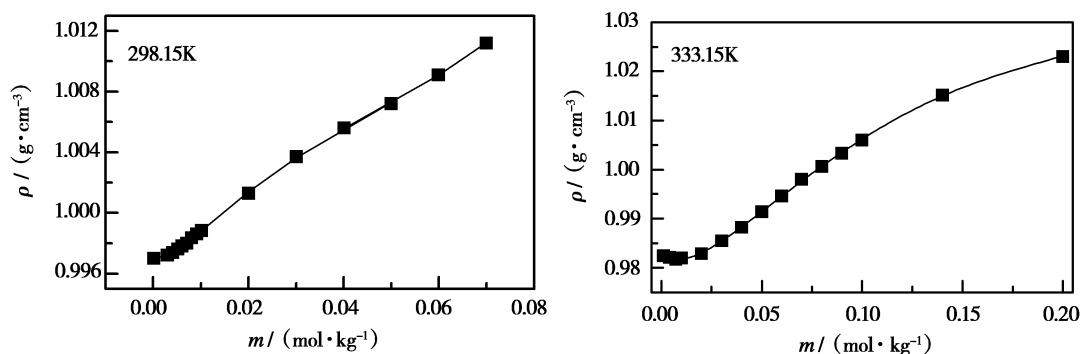


图 4 五硼酸铷溶液的密度曲线

Fig. 4 Density curves of aqueous rubidium pentaborate solutions

298.15、333.15 K 温度时,采用美国 YSI 3200 电导仪测定 RbB_5O_8 溶液的电导率。测量前,电导仪须用 KCl 标准溶液 (0.001、0.01、0.1、1.0 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 进行校正。每测完 5 个样品溶液,电导仪就需用一个 KCl 标准溶液校正。实验取得的数据与 Casteel-Amis 方

程^[21-22]进行拟合,其表达式,

$$\kappa = \kappa_{\max} (m/\mu)^a \exp[b(m-\mu)^2 - a(m-\mu)/\mu].$$

式中, μ 是给定温度下最大电导率; $\kappa_{\max}$ 所对应的浓度值; a、b 为 Casteel-Amis 方程的拟合参数; m 为溶液的质量摩尔浓度,拟合结果列于表 2,图 5 是样品溶液的电导率曲线。可以看

出,实验测得的数据与经验方程有很好的—致性。同一温度下,浓度较稀时,电导率随浓度的增大而快速增大;浓度达到一定值时,电导率随浓度的增大缓慢增加,直至电导率随浓度的增大而减小。其原因是浓度较稀时,随溶液浓度的增大,溶液中导电离子的个数增加,因此电导率就会相应的增加;但当浓度达到一定值时,溶

液中正、负离子间相互作用力增强,离子的运动速率减慢,就会导致电导率有所下降。同一浓度下,电导率随着温度的升高而增大,是因为温度增大,溶液中离子的运动速率增大,单位长度、单位截面积内导电离子个数增加,因此电导率会随温度升高而增大。

表 2 Casteel-Amis 方程的最小二乘拟合值
Table 2 The least-squares fitted parameters of Casteel-Amis equation

T/K	a	b	$\kappa_{\max}$	μ	R^2
298.15	1.069	0.815 1	1.991	2.213	0.999 8
333.15	1.07	2.699	28.86	0.446 4	0.999 9

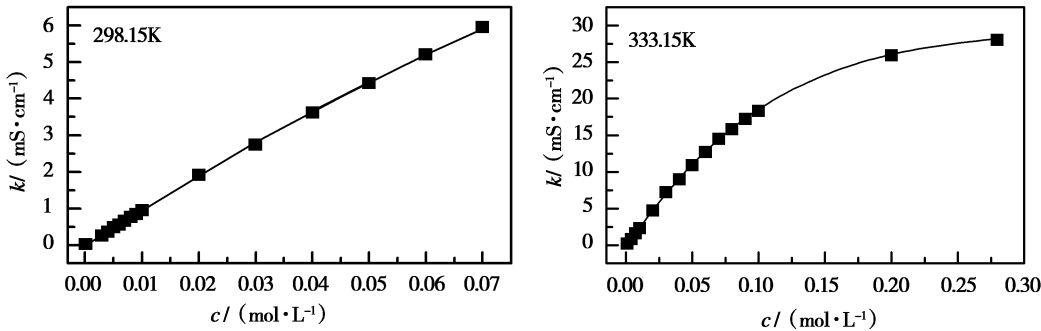


图 5 五硼酸铷溶液的电导率曲线
Fig. 5 Electrical conductivity curves of aqueous rubidium pentaborate solutions

采用美国 Orion 310P01 pH 计,在 298.15、333.15 K 测定 RbB_5O_8 溶液的 pH 数据。测量前,仪器须用 pH 标准溶液(邻苯二甲酸氢钾,4.01;混合磷酸盐,6.86;四硼酸钠,9.18)进行校正。每测完 5 个样品溶液,需用一个标准溶液校正。以上 3 个实验,均需使用 GDH-1015W 型高精度恒温箱来控制温度。 RbB_5O_8 溶液的 pH 曲线如图 6 所示。同一温度下,浓度极稀

时,溶液 pH 值随浓度的增大而增大,原因是硼酸属弱电解质,浓度增大,其电离度减小,溶液中 H^+ 离子浓度也就减小,pH 值相应增大。随着溶液浓度的继续增大,多聚硼酸根离子间会发生诸如聚合、解离、缔合等复杂化学反应,溶液中产生的 H^+ 离子浓度增大,pH 值就会减小。同一浓度下,温度升高,pH 值降低得越快。

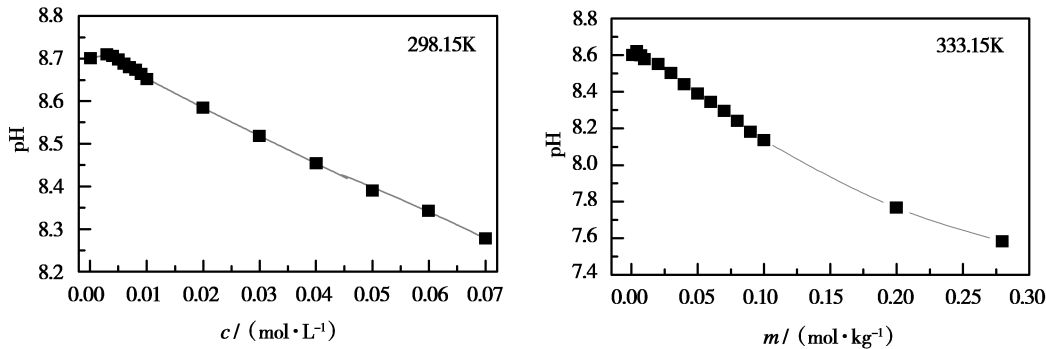
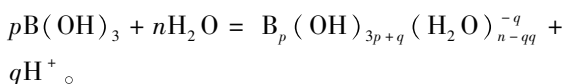


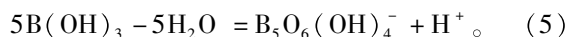
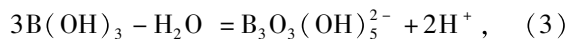
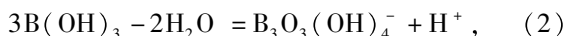
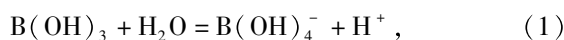
图 6 五硼酸铷溶液的 pH 曲线
Fig. 6 pH curves of aqueous rubidium pentaborate solutions

3.5 物种分布

据文献^[23-26]报道,硼酸盐溶液中主要存在着 6 种硼酸根阴离子: H_3BO_3 、 $\text{B}(\text{OH})_4^-$ 、 $\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_4^-$ 、 $\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_5^{2-}$ 、 $\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4^{2-}$ 、 $\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4^-$, 且不同硼酸根离子间会发生复杂的化学反应, 如聚合、解聚、缔合、解离等。这些硼酸根离子的存在形式、物种形成取决于溶液总硼浓度、温度、pH、阳离子类型等因素。因此, 相比一般溶液, 研究硼酸盐溶液要复杂得多。通过实验测量得到的 pH 数据、文献报道的平衡常数^[27-28], 求解牛顿迭代方程, 研究 RbB_5O_8 溶液在 298.15、333.15K 时硼酸根离子的物种分布。如图 7 所示, χ 是某一硼酸根离子中硼的摩尔数与溶液中总硼摩尔数之比。为方便与文献中金属硼酸盐的平衡常数相比, 假定 H_3BO_3 为初始反应物, 其化学反应一般式如下



根据上述表达式, 溶液中主要的多聚硼酸根阴离子形成下面的反应



在化学反应式的基础上, 推导物料平衡方程

$$\begin{aligned} \text{Total boron} &= [\text{B}(\text{OH})_3] + [\text{B}(\text{OH})_4^-] + \\ &3[\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_4^-] + 3[\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_5^{2-}] \\ &+ 4[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4^{2-}] + 5[\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4^-] \\ &= [\text{B}(\text{OH})_3] + K_{11}[\text{B}(\text{OH})_3]/[\text{H}^+] + \\ &3K_{31}[\text{B}(\text{OH})_3]^3/[\text{H}^+] + 3K_{32}[\text{B}(\text{OH})_3]^3/ \\ &[\text{H}^+]^2 + \\ &4K_{42}[\text{B}(\text{OH})_3]^4/[\text{H}^+]^2 + 5K_{51}[\text{B}(\text{OH})_3]^5/ \\ &[\text{H}^+]. \end{aligned}$$

式中, $[\text{B}(\text{OH})_3]$ 、 $[\text{B}(\text{OH})_4^-]$ 、 $[\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_4^-]$ 、 $[\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_5^{2-}]$ 、 $[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4^{2-}]$ 、 $[\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4^-]$ 为溶液中硼酸根离子的平衡浓度; K_{11} 、 K_{31} 、 K_{32} 、 K_{42} 、 K_{51} 分别表示方程 (1)、(2)、(3)、(4)、(5) 的平衡常数。求解上述方程, 可先得到溶液中 $[\text{B}(\text{OH})_3]$ 的平衡浓度, 再根据 $[\text{B}(\text{OH})_3]$ 的平衡浓度, 相继计算出溶液中其它硼酸根离子的平衡浓度, 绘制 RbB_5O_8 溶液的物种分布图。

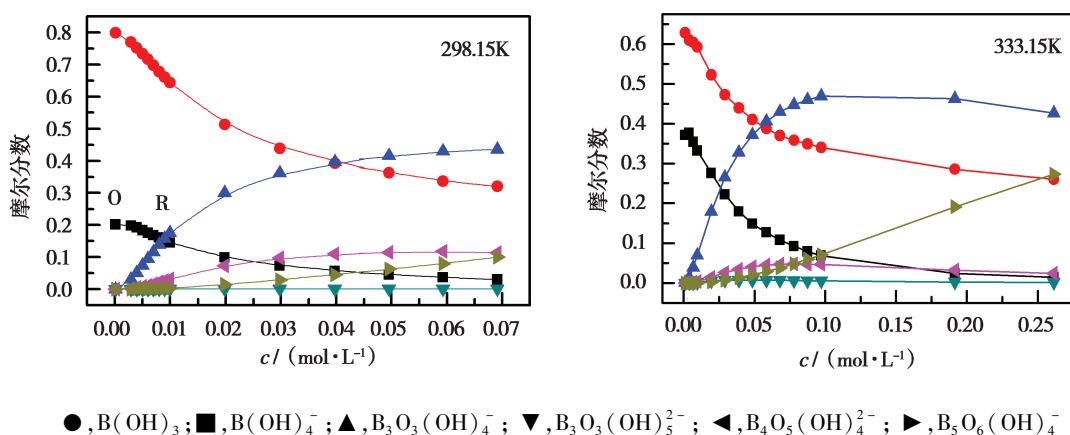
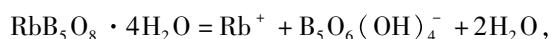


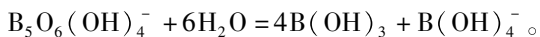
图 7 五硼酸铷溶液的物种分布

Fig. 7 Species distribution of aqueous rubidium pentaborate solutions

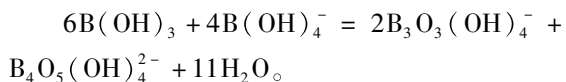
选取 298.15 K 时 RbB_5O_8 溶液的物种分布图作以下研究。在浓度范围 $0.0 \sim 0.008 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 溶液中主要存在的是 $\text{B}(\text{OH})_3$ 和 $\text{B}(\text{OH})_4^-$ 这两种硼酸根离子, 且在起始点 O 处, $\text{B}(\text{OH})_3$ 和 $\text{B}(\text{OH})_4^-$ 的摩尔分数分别为 0.8、0.2, 而

$\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_4^-$ 、 $\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_5^{2-}$ 、 $\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4^{2-}$ 、 $\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4^-$ 的摩尔分数几乎为零。因此, 在起始点 O 处, 溶液中主要发生的是 $\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4^-$ 的水解反应。

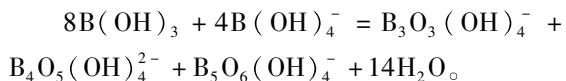




随着溶液浓度的增加,在 $0.0 \sim 0.008 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 浓度范围内,溶液中主要存在着 $\text{B}(\text{OH})_3$ 、 $\text{B}(\text{OH})_4^-$ 、 $\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_4^-$ 、 $\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4^{2-}$ 这 4 种硼酸根阴离子,而 $\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_5^{2-}$ 和 $\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4^-$ 的摩尔分数可忽略。可以看出, $\text{B}(\text{OH})_3$ 、 $\text{B}(\text{OH})_4^-$ 的摩尔分数随浓度的增加而逐渐降低,而 $\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_4^-$ 、 $\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4^{2-}$ 的摩尔分数却逐渐增加。在 $R(0.008 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1})$ 点时, $\text{B}(\text{OH})_3$ 、 $\text{B}(\text{OH})_4^-$ 、 $\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_4^-$ 、 $\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4^{2-}$ 的摩尔分数分别是 0.665、0.155、0.155、0.025。因此,在 R 和 O 浓度区间内,反应物 $\text{B}(\text{OH})_3$ 、 $\text{B}(\text{OH})_4^-$ 摩尔分数的减少量分别为 0.135 和 0.045,而生成物 $\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_4^-$ 和 $\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4^{2-}$ 摩尔分数的增加量分别为 0.155 和 0.025。从这些数据可以得出,反应物减少的摩尔分数之和等于生成物增加的摩尔分数之和。根据上面的这些分析,溶液中可能发生的化学反应为



当溶液浓度大于 $0.008 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,此时溶液中主要有 5 种硼酸根阴离子: $\text{B}(\text{OH})_3$ 、 $\text{B}(\text{OH})_4^-$ 、 $\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_4^-$ 、 $\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4^{2-}$ 、 $\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4^-$ 。 $\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_5^{2-}$ 的摩尔分数几乎为零,因此被忽略。从图中可以得出, $\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_4^-$ 、 $\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4^{2-}$ 、 $\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4^-$ 的摩尔分数逐渐增大,而其它两种硼酸根离子 $\text{B}(\text{OH})_3$ 、 $\text{B}(\text{OH})_4^-$ 的摩尔分数却减小。同理,溶液中可能存在如下反应,



因此,298.15 K 时可以得出这样的结论, RbB_5O_8 溶液中主要存在着 $\text{B}(\text{OH})_3$ 、 $\text{B}(\text{OH})_4^-$ 、 $\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_4^-$ 、 $\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4^{2-}$ 、 $\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4^-$ 这 5 种硼酸根离子。

另外,研究了 333.15 K 时 RbB_5O_8 溶液的物种分布。通过对比不同温度下溶液的物种分布,可以研究温度对物种分布的影响。333.15 K 时溶液中仍然主要存在着 $\text{B}(\text{OH})_3$ 、 $\text{B}(\text{OH})_4^-$ 、 $\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_4^-$ 、 $\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4^{2-}$ 、 $\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4^-$ 这 5

种硼酸根阴离子,这与 298.15 K 时得到的结论一致。同一浓度时,298.15 K 时 $\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_4^-$ 、 $\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4^{2-}$ 、 $\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4^-$ 的摩尔分数高于 333.15 K 时的,而 333.15 K 时 $\text{B}(\text{OH})_3$ 、 $\text{B}(\text{OH})_4^-$ 的摩尔分数高于 298.15 K 时的。这说明在 RbB_5O_8 溶液中高温有利于低聚合度硼酸根离子的形成,如 $\text{B}(\text{OH})_3$ 、 $\text{B}(\text{OH})_4^-$;低温有利于高聚合度硼酸根离子的形成,如 $\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_4^-$ 、 $\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4^{2-}$ 、 $\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4^-$ 。

4 结 论

粉末 X 射线衍射、Raman 光谱、化学分析、原子吸收光谱、TG/DTG/DSC 实验对合成的样品进行分析研究,得出固态样品中存在 $\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4^-$ 的特征峰,确定了样品化学组分,得出其分子式为 $\text{RbB}_5\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 。298.15、333.15 K 时测定 RbB_5O_8 溶液的物化性质。研究表明,同一温度下,密度随溶液浓度的增大而增大;同一浓度下,密度随温度的升高而减小。同一温度下,电导率随浓度的增大快速增大,当达到一定程度时,电导率增大的程度减缓,直至电导率降低;同一浓度下,电导率随温度的升高而增大。同一温度下,pH 值随浓度的增大先增大后逐渐减小;同一浓度下,pH 值随温度的升高而减小。另外,通过获得的多聚硼酸根离子的物种分布图,给出 RbB_5O_8 溶液在 298.15、333.15 K 时均存在 $\text{B}(\text{OH})_3$ 、 $\text{B}(\text{OH})_4^-$ 、 $\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_4^-$ 、 $\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4^{2-}$ 、 $\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4^-$ 这 5 种主要的硼酸根离子及物种形成。并且,对比 298.15、333.15 K 时多聚硼酸铷溶液的物种分布,发现在 RbB_5O_8 溶液中高温有利于低聚合度硼酸根离子的形成,如 $\text{B}(\text{OH})_3$ 和 $\text{B}(\text{OH})_4^-$;而低温有利于高聚合度硼酸根离子的形成,如 $\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_4^-$ 、 $\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4^{2-}$ 、 $\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4^-$ 。

参考文献:

- [1] 李锡亮,牟照晶,李志华. 新型稀土硼酸盐荧光体的制备与表征[J]. 科技信息,2009,(7):25-26.
- [2] 李红娟. 新型过渡金属硼酸盐的合成、表征及晶体结构[D]. 西安:陕西师范大学,2007.
- [3] 杨顶峰. 新型过渡金属多硼酸盐的合成、结构及性质

- [D]. 重庆:重庆大学,2012.
- [4] Giese Jr R F. Crystal structure of kernite, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_6(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ [J]. *Science*, 1966, 154(3755): 1453 – 1454.
- [5] Ma R Z, Bando Y, Sato T, *et al.* Nanowires of metal borates [J]. *Applied Physics Letters*, 2001, 81(18): 3467 – 3469.
- [6] Chen C T, Wu Y C, Jiang A D, *et al.* New nonlinear-optical crystal: LiB_3O_5 [J]. *Journal of the optical society of America B*, 1989, 6(4): 616 – 621.
- [7] Mori Y, Kuroda I, Nakajima S, *et al.* New nonlinear-optical crystal: cesium lithium borate [J]. *Applied physics letters*, 1955, 67(13): 1818 – 1820.
- [8] Wu Y C, Sasaki T, Nakai S, *et al.* CsB_3O_5 : A new nonlinear-optical crystal [J]. *Applied physics letters*, 1993, 62(21): 2614 – 2615.
- [9] Anderson Y E, Filatov S K, Polyakova I G, *et al.* Thermal behavior of $\text{M}^+ \text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M}^+ = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$) and polymorphic transformations of CsB_5O_8 [J]. *Glass Physics and Chemistry*, 2004, 30(5): 450 – 460.
- [10] Rajasekar S A, Thamizharasan K, Joseph Arul Pragasam A, *et al.* Growth and characterization of pure and doped potassium pentaborate (KB_5) single crystals [J]. *Journal of Crystal Growth*, 2003, 247(1–2): 199 – 206.
- [11] Zhao Y, Pan S L, Li F, *et al.* Synthesis, structure, and properties of a novel hydrated borate $\text{Rb}_4[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4]_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ [J]. *Solid State Sciences*, 2011, 13(1): 82 – 87.
- [12] Luo J, Pan S L, Li H Y, *et al.* Synthesis, structure, and properties of the non-centrosymmetric borate $\text{Rb}_2\text{CaB}_8\text{O}_{26}\text{H}_{24}$ [J]. *Journal of Materials Science*, 2011, 46(23): 7443 – 7448.
- [13] 刘红艳, 房春晖, 房艳, 等. 非晶态镍硼酸盐的制备和表征 [J]. *盐湖研究* [J], 2014, 22(2): 49 – 55.
- [14] Zhu L X, Yue T, Gao S Y, *et al.* Crystal structure and characterization of $\text{Rb}_2\text{Ca}[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4]_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ [J]. *Journal of Molecular Structure*, 2003, 658(3): 215 – 222.
- [15] Yue T, Zhu L X, Xia S P, *et al.* Crystal structure and thermal behavior of $\text{Rb}_2\text{Co}[\text{B}_6\text{O}_7(\text{OH})_6]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2003, 358(1–2): 87 – 92.
- [16] Yang Y, Pan S L, Han J, *et al.* A new lithium rubidium borate $\text{Li}_6\text{Rb}_5\text{B}_{11}\text{O}_{22}$ with isolated $\text{B}_{11}\text{O}_{22}$ building blocks [J]. *Crystal Growth & Design*, 2011, 11(9): 3912 – 3916.
- [17] Touboul M, Penin N, Nowogrocki G, *et al.* Crystal structure and thermal behavior of $\text{Rb}_2\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot 3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2000, 149(1): 197 – 202.
- [18] Penina N, Seguin L, Gérard B, *et al.* Crystal structure of a new form of $\text{Cs}[\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and thermal behavior of $\text{M}[\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Cs}, \text{Rb}, \text{Tl}$) [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2002, 334(1–2): 97 – 109.
- [19] Millero F J. Thermodynamic and Kinetic Properties of Natural Brines [J]. *Aquatic Geochemistry*, 2009, 15(1): 7 – 41.
- [20] Weres O. Vapor pressure, speciation, and chemical activities in highly concentrated sodium borate solutions at 277 and 317°C [J]. *Journal of Solution Chemistry*, 1995, 24(5): 409 – 438.
- [21] Casteel J F, Amis E S. Specific conductance of concentrated solutions of magnesium salts in water-ethanol system [J]. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 1972, 17(1): 55 – 59.
- [22] Ding, M S. Casteel-Amis equation: its extension from univariate to multivariate and its use as a two-parameter function [J]. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 2004, 49(5): 1469 – 1474.
- [23] Heller G. A survey of structural types of borates and polyborates [J]. *Structure Chemistry of Boron and Silicon*, 1986, 131: 39 – 98.
- [24] Ge H W, Fang Y, Fang C H, *et al.* Density, electrical conductivity, pH, and polyborate distribution of $\text{LiB}(\text{OH})_4$, $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4$, and $\text{LiB}_5\text{O}_6(\text{OH})_4$ solutions [J]. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 2014, 59(12): 4039 – 4048.
- [25] Zhu F Y, Fang C H, Fang Y, *et al.* Structure of aqueous potassium pentaborate solution [J]. *Journal of Molecular Structure*, 2015, 1083: 471 – 479.
- [26] Zhou Y Q, Fang C H, Fang Y, *et al.* Density, electrical conductivity, acidity, viscosity and Raman spectra of aqueous NaBO_2 , $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, and NaB_5O_8 solutions at 298.15 and 323.15 K [J]. *Journal of the Chemical Society of Pakistan*, 2013, 35(4): 1066 – 1072.
- [27] Spessard J E. Investigations of borate equilibria in neutral salt solutions [J]. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, 1970, 32(8): 2607 – 2613.
- [28] Mesmer R E, Baes C F, Sweeton F H, *et al.* Acidity measurements at elevated temperatures. VI. boric acid equilibria [J]. *Inorganic Chemistry*, 1972, 11(3): 537 – 543.

(下转第 56 页)

that the process of *t*-BAMBP extraction of rubidium by interfacial chemical reaction and phase chemical reaction in the joint control. The rate equation of extracting rubidium determined by non-slope analysis was $R = 9.936 \times 10^{-7} [\text{Rb}^+]^{1.134} [t\text{-BAMBP}]^{2.190}$. Extraction rate of reaction order of $a = 1.134$, *t*-BAMBP reaction order of $b = 2.190$. The root mean square error of the experimental and calculated values of the extraction rate constants was 1.735%.

Key words: Rubidium; *t*-BAMBP; Extraction; Kinetics

(上接第 36 页)

Physicochemical Properties and Species Distribution of Aqueous Rubidium Pentaborate solutions

MIAO Jun-tao^{1,2}, FANG Yan¹, FANG Chun-hui¹, ZHU Fa-yan¹, LIU Hong-yan^{1,2}, ZHOU Yong-quan¹,
GE Hai-wen¹, SUN Peng-chao^{1,2}, ZHAO Xiao-chan^{1,2}

(1. *Key Laboratory of Comprehensive and Highly Efficient Utilization of Salt Lake Resources, Qinghai Institute of Salt Lakes, Chinese Academic of Sciences, Xinning, 810008, China;*

2. *University of Chinese Academic of Sciences, Beijing, 100049, China*)

Abstract: Hydrated rubidium pentaborate was precipitated via evaporating solution of rubidium carbonate and boric acid in stoichiometric proportions. The chemical composition and structural information about the synthesized compound were achieved using different methods of powder X-ray diffraction, Raman spectroscopy, TG/DTG/DSC and atomic absorption spectroscopy. Physicochemical properties including density, electrical conductivity and pH of aqueous rubidium pentaborate solutions, have been accurately determined at temperature of 298.15 and 333.15 K, respectively. Furthermore, the empirical equations were used to fitting with these experimental data. On the basis of these, the change rules of the physicochemical properties with temperature and concentration were investigated. According to the equilibrium constants reported in literature and experimental pH data, the polyborate anion distribution were given by Newton iteration, besides, the speciation among deferent anions in solution were speculated.

Key words: Rubidium pentaborate; Physicochemical properties; Polyborate distribution; Polyborate anion