

硼酸盐化学

李 军 高世扬

(中国科学院盐湖研究所, 西宁 810008)

摘 要 本文从五个方面即固相硼酸盐结构化学, 水溶液化学, 硼酸盐盐水体系相关关系化学, 硼酸盐水溶液热力学热化学综述了近一百年来硼酸盐化学所取得的进展, 同时指出了应该努力的方向和要解决的问题。

关键词 硼酸盐化学 综述

元素硼及硼化合物在现代社会中有着广泛的用途^[1]. 不仅在传统工业中, 在高技术领域也有其应用. 偏硼酸钡单晶、碳化硼和钕铁硼永磁材料都是很好的新的功能材料. 无机硼酸盐化学的研究始于本世纪初, 经过各国化学家们的不懈努力, 硼酸盐化学已经取得了很大的进展, 人们看到了硼酸盐化学的多姿多彩, 但是一些硼酸盐化学的研究仍是富于挑战性的, 如硼酸盐结构化学、溶液化学等. 本文概括了硼酸盐化学的几个重要方面, 即硼酸盐结构化学、水溶液化学、硼酸盐水盐体系相关关系化学和硼酸盐水溶液热力学热化学. 讨论了现状及不足之处, 并指出了要解决的问题。

硼酸盐结构化学

1 硼酸盐晶体结构的复杂性

硼酸盐晶体结构是复杂的并具有鲜明的特点. B—O的配位数可以是3或4, 从理论上讲, 形成了硼酸盐晶体丰富多彩的多种结构类型. 硼酸盐结构化学与硅酸盐结构化学具有某些相似的特点, 但由于B—O配位数的变化, 使硼酸盐结构化学更为复杂. 硼酸盐晶体结构中有无结晶水, 在晶体结构上有明显的不同, 虽然它们对应的两种结构可以相互转化, 因此最近关于硼酸盐结构化学的讨论^[2]都将水合硼酸盐与无水硼酸盐分开进行. 本文仅讨论水合硼酸盐的结构化学。

2 硼酸盐结构化学特征

硼酸盐结构化学研究至今已有不少研究者进行了评述. Christ 和 Clark^[3]于1977年的综述是最全面和权威的, 在其文章中, 不仅有对各种硼酸盐晶体结构的光谱及脱水特征的解释, 而且也有X射线单晶衍射及中子衍射研究, 他们分析和总结了各种不同规律和分类, 提出了六条规律:

- I 一个硼原子可与三个氧原子形成平面三角形或者与四个氧原子形成四面体.
- II 多核的聚阴离子可以通过一个共同的氧原子将B—O三角形和B—O四面体, 或B—O三角形之间, 或B—O四面体之间联结起来, 形成紧密的岛状结构.
- III 水合硼酸盐聚阴离子中, 质子与氧原子以下面的顺序联结: 独立的 O^{2-} 变成独立的 OH^- 基; 四配位和三配位的氧原子及独立的 OH^- 基, 将形成水分子.
- IV 岛状结构能通过内部B—O键的断裂, 以各种方式的脱水而聚合.

V 一个独立的B—O四面体,或B—O三角形,或两个B—O三角形,或砷—氧四面体及其它附加基团能够修饰在复杂聚阴离子的一个侧边上.

VI 独立的 B(OH)₃基团或它的聚合形式可以存在于其它阴离子中.

为了更清楚和直观地展示出不同的硼酸盐聚阴离子,Heller^[4]给出了表1所示.如 3:Δ+2T 代表[B₃O₃(OH)₅]²⁻,它是由一个三角形和两个四面体构成,总的硼原子数是3.

在硼酸盐结构化学研究中,仍有一些需要解决的问题,例如硼酸盐各种光谱及核磁共振谱的解析,水合硼酸盐的脱水特征及热分解机理,各种硼酸盐聚阴离子的稳定性分析,以及何种因素决定了硼氧配位数等等,对于这些问题的解决,将有助于丰富结构化学知识.

表1 硼酸盐聚阴离子的结构

Type	Abbre	Form	Example
Monoborates			
[B(OH) ₄] ⁻	1: T	isolated	Na[B(OH) ₄] · 2H ₂ O
[BO(OH) ₂] ⁻	1∞: T	chains	
[BO ₂ (OH)] ²⁻	1: Δ	partially hydrated	Na ₂ [BO ₂ (OH)]
[BO ₃] ³⁻	1: Δ	waterfree	Mg ₅ [O(OH) ₅ (BO ₃)] · 2H ₂ O
Diborates			
[B ₂ O(OH) ₆] ²⁻	2: T	isolated	Mg[B ₂ O(OH) ₆]
[B ₂ O ₂ (OH) ₄] ²⁻	2∞: T	chains	Ca[B ₂ O ₂ (OH) ₄]
[B ₂ O ₄ (OH) ₃] ⁻	2: Δ	isolated	Mg ₂ (OH)[B ₂ O ₄ (OH)]
Triborates			
[B ₃ O ₃ (OH) ₄] ⁻	3: 2Δ+T	isolated	Na[B ₃ O ₃ (OH) ₄]
[B ₃ O ₃ (OH) ₅] ²⁻	3: Δ+2T	isolated	Mg[B ₃ O ₃ (OH) ₅] · 5H ₂ O
[B ₃ O ₃ (OH) ₆] ³⁻	3: 3T	isolated	Ca ₃ [B ₃ O ₃ (OH) ₆] ₂ · 2H ₂ O
[B ₃ O ₄ (OH) ₂] ⁻	3∞: 2Δ+T	chains	Tl[B ₃ O ₄ (OH) ₂] · $\frac{1}{2}$ H ₂ O
[B ₃ O ₄ (OH) ₃] ²⁻	3∞: Δ+2T	chains	Ca[B ₃ O ₄ (OH) ₃] · H ₂ O
[B ₃ O ₅ (OH)] ²⁻	3∞2: Δ+2T	sheets	Ca[B ₃ O ₅ (OH)]
[B ₃ O ₅ (OH) ₂] ³⁻	3: (2Δ+T)	partially hydrated	Na ₃ [B ₃ O ₅ (OH) ₂]
[B ₃ O ₄ (OH) ₄] ³⁻	3: (Δ+2T)	partially hydrated	Ca ₂ Cl[B ₃ O ₄ (OH) ₄]
[B ₄ O ₄ (OH) ₇] ³⁻	3: (Δ+2T)+1: T	modified	Ca ₂ [B ₃ O ₃ (OH) ₄ · OB(OH) ₃]Cl · 7H ₂ O
[B ₄ O ₄ (OH) ₅] ²⁻	3: (Δ+2T)+1: Δ	modified	
[B ₄ O ₄ (OH) ₈] ⁻	3: (3T)+1: T	modified	Ca ₂ [B ₃ O ₃ (OH) ₅ · OB(OH) ₃]
Tetraborates			
[B ₄ O ₅ (OH) ₄] ²⁻	4-1: 2Δ+2T	isolated	Na ₂ [B ₄ O ₅ (OH) ₄] · 8H ₂ O
[B ₄ O ₇ (OH) ₂] ⁴⁻	4-1: 2Δ+2T	isolated partially hydrated	Ca ₂ (Mn,Mg) ₂ (OH) ₄ [B ₄ O ₇ (OH) ₂]
[B ₄ O ₆ (OH) ₆] ⁶⁻	4-2: 4T	isolated partially hydrated	Ca ₄ Mg(CO ₃)[B ₄ O ₆ (OH) ₆]
[B ₄ O ₆ (OH) ₂] ²⁻	4∞: 2Δ+2T	chains	Na ₂ [B ₄ O ₆ (OH) ₂] · 3H ₂ O
Pentaborates			
[B ₅ O ₆ (OH) ₄] ⁻	5: 4Δ+T	isolated	Na[B ₅ O ₆ (OH) ₄] · 3H ₂ O
[B ₅ O ₇ (OH) ₂] ³⁻	5∞2: 4Δ+T	chains	NH ₄ [B ₅ O ₇ (OH) ₂] · H ₂ O
[B ₅ O ₂₀ (OH) ₈] ³⁻	5: (4Δ+T) ₃	isolated trimeric	
[B ₅ O ₇ (OH) ₃] ²⁻	5∞2: (3Δ+2T)	chains	Na ₂ [B ₅ O ₇ (OH) ₃] · 2H ₂ O
[B ₅ O ₈ (OH)] ²⁻	5∞3: 3Δ+2T	sheets	Na ₂ [B ₅ O ₈ (OH)] · 2H ₂ O
[B ₅ O ₈ (OH) ₄] ²⁻	5∞2: 3Δ+2T	sheets,	Ca[B ₅ O ₈ (OH) · B(OH) ₃] · 3H ₂ O
[B ₁₀ O ₁₈ (OH) ₂] ⁴⁻	5∞2: 3Δ+2T	modified+1Δ isolated B(OH) ₃	
[B ₅ O ₆ (OH) ₆] ³⁻	5: 2Δ+3T	sheets dimeric	NaCa[B ₅ O ₆ (OH) ₆] · 5H ₂ O
[B ₅ O ₇ (OH) ₄] ³⁻	5∞: 2Δ+3T	isolated	NaCa[B ₅ O ₇ (OH) ₄] · 3H ₂ O
[B ₅ O ₈ (OH) ₂] ³⁻	5∞2: 2Δ+3T	chains	Li ₃ [B ₅ O ₈ (OH) ₂]
[B ₅ O ₉] ³⁻	5∞3: 2Δ+3T	sheets	Na ₃ [B ₅ O ₉] · H ₂ O
[B ₆ O ₈ (OH) ₅] ³⁻	5∞: 2Δ+3T	network	KMg ₂ H[B ₅ O ₇ (OH) ₃ · OB(OH) ₂] ₂ · 4H ₂ O
		chains modified	
Hexaborates			
[B ₆ O ₇ (OH) ₆] ²⁻	6: 3Δ+3T	isolates	Mg[B ₆ O ₇ (OH) ₆] · 2H ₂ O
[B ₆ O ₈ (OH) ₄] ²⁻	6∞: 3Δ+3T	chains	Na ₂ Mg[B ₆ O ₈ (OH) ₄] ₂ · 4H ₂ O
[B ₆ O ₉ (OH) ₂] ²⁻	6∞2: 3Δ+3T	sheets	Ca[B ₆ O ₉ (OH) ₂] · 3H ₂ O
[B ₆ O ₇ (OH) ₅ · OAsO ₃] ⁵⁻	6: (2Δ+4T)+AsO ₄	isolates	
[B ₆ O ₇ (OH) ₅] ⁻	6∞2: [(2Δ+T)+(Δ+2T)]	layers	
[B ₆ O ₁₁ (OH) ₂] ²⁻	6∞2: (3Δ+3T)+2Δ	sheets modified	Ca[B ₆ O ₈ (OH) · OB(OH) ₂] · OB(OH) ₂
[B ₁₀ O ₂₀ (OH) ₆] ⁴⁻	6∞2: (3Δ+3T) ₂ +2Δ	sheets modified	
Higher Borates			
[B ₈ O ₁₃ (OH) ₂] ⁴⁻	8∞3: 3(Δ+2T)+1Δ+Δ(2Δ+2T)	network	Ca[B ₈ O ₁₃ (OH) ₂]
[B ₈ O ₁₂ (OH) ₄] ⁴⁻	8∞2: (4Δ+4T)	chains	Tl ₄ [B ₈ O ₁₂ (OH) ₄] · H ₂ O

Δ:B—O 平面三角形 T:B—O 四面体 n:构成基本骨架的硼原子数 ∞1:一维链 ∞2:二维层 ∞3:三维骨架

硼酸盐水溶液化学

硼酸盐阴离子正如同多酸根离子及杂多酸根离子一样复杂,各种硼酸盐聚阴离子在各种不同的 pH、温度和浓度下共存或单独存在.

1 水溶液中的硼酸盐聚阴离子

水溶液中硼酸盐聚阴离子的存在已得到多方面实验的间接证实,人们用各种手段研究硼酸盐在水溶液中的存在状态,但至今为止,仍没有彻底解决.下面作者就这一问题从三种物理化学手段上进行讨论,对于其它方法的研究结果可见 Famer^[2].

1.1 硼酸盐水溶液的电势法研究

电势法研究硼酸盐在水溶液中的存在状态是一种很有效的手段. Sillen 学派的 Ingri^[5-9] 在其系列研究中,首先用电势法对硼酸盐在水溶液中的平衡进行广泛而细致的研究. 研究结果表明:当溶液中总硼浓度小于 0.025M 时,溶液中硼酸盐聚阴离子是 $B(OH)_3$ 和 $B(OH)_4^-$, 较高浓度时主要以 $[B_3O_3(OH)_4]^-$ 和 $[B_3O_3(OH)_5]^{2-}$ 存在,当溶液中总硼浓度为 0.4~0.6M 时, $[B_4O_5(OH)_4]^-$ 和 $[B_5O_6(OH)_4]^{2-}$ 是主要的硼酸盐聚阴离子,他并给出了各种硼酸盐聚阴离子的形成常数. Spessard^[10] 研究了 25~90℃ NaCl、KCl、Na₂SO₄、CsI 溶液中硼酸盐聚阴离子的平衡,认为在 0.4M 硼浓度的溶液中 $[B_3O_3(OH)_4]^-$ 和 $[B_4O_5(OH)_4]^{2-}$ 是主要的硼酸盐聚阴离子,而 $[B_4O_5(OH)_4]^{2-}$ 更少一些. Mesmer^[11] 研究了 50~290℃ 范围内硼酸-硼酸盐平衡,认为以下两组硼酸盐聚阴离子均能很好地拟合所得数据:① $B(OH)_3$ 、 $B(OH)_4^-$ 、 $[B_2O(OH)_5]^-$ 、 $[B_3O_3(OH)_4]^-$ 和 $[B_4O_5(OH)_4]^{2-}$; ② $B(OH)_3$ 、 $B(OH)_4^-$ 、 $[B_2O(OH)_5]^-$ 、 $[B_3O_3(OH)_4]^-$ 和 $[B_5O_6(OH)_4]^{2-}$ 值注意的是, Mesmer 所选择的硼酸盐聚阴离子能拟合 Ingri 的实验结果,而 Ingri 选择的硼酸盐聚阴离子却不能拟合 Mesmer 的数据. Bassett^[12,13] 对前人所得结果进行了很好的综述,给出了水溶液中“最佳”硼酸盐聚阴离子的解离常数.

表 2 水溶液中硼酸盐聚阴离子的 Raman 光谱

$B_3O_3(OH)_4^-$		$B_4O_5(OH)_4^{2-}$		$B_5O_6(OH)_4^{2-}$	
Maeda	Maya	Maeda	Maya	Maeda	Maya
430w(dp)		385w(dp)		525s(p)	527(p)
458w(dp)		447w(dp)			763(p)
490w(dp)		565s(p)	567(p)	917w	914(dp)
609s(p)	613(p)				
995w	995(p)				

(s:sharp, w:weak, p:polarized, dp:depolarized)

表 3 水溶液中硼酸盐聚阴离子的 IR 光谱

$B_2O_3 : Na_2O$	pH	Absorption Bands(cm^{-1})				Freq.	Assign.
1	11	940	1125	1230	1430		$B(OH)_4^-$
1.5	11	950	1120	1200	1330	1430	$B_3O_3(OH)_5^{2-}$
1.7	10.5	960		1220	1330	1430	$B_3O_3(OH)_5^{2-}$
2	9		1010	1200	1330	1430	$B_4O_5(OH)_4^{2-}$
2.3	8.5		1020	1150	1330	1420	$B_4O_5(OH)_4^{2-}$
2.9	8		1025	1200	1330	1450	$B_3O_3(OH)_4^-$
3.5	7.5		1020	1185	1330	1450	$B_3O_3(OH)_4^-$
4.6	6.5		1020	1100	1340	1440	$B_5O_6(OH)_4^{2-}$
			1180				
5	6.5		1115	1210	1370	1450	$B_5O_6(OH)_4^{2-}$

1.2 硼酸盐水溶液 Raman 和 IR 光谱

硼酸盐水溶液 Raman 光谱被认为最能直接证实硼酸盐在水溶液中的存在形式. Maya^[14] 和 Maeda^[15] 分别进行了 $H_3BO_3 + NaOH$ 水溶液中不同 pH 和浓度下 Raman 光谱研究. 将溶液 Raman 光谱与已知结构的固相硼酸盐 Raman 光谱相比较确定硼酸盐聚阴离子的硼原子数,对于硼酸盐聚阴离子的电荷数的确定,两人所用方法不同. Raman 光谱证实了 $[B_3O_3(OH)_4]^-$ 、 $[B_4O_5(OH)_4]^-$ 和 $[B_5O_6(OH)_4]^{2-}$ 的存在,它们的特征频率列于表 2 中,Valyshko 和 Vlasova^[16] 用溶液红外光谱研究了 $H_3BO_3 + NaOH$ 水溶液中硼酸盐聚阴离子的存在,结果见表 3,由表 2 和表 3 对照,Raman 光谱没能

给出 $[\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_5]^{2-}$ 存在的证据.

1.3 硼酸盐水溶液的 ^{11}B NMR

用 ^{11}B NMR 探测硼酸盐聚阴离子的存在取决于两个因素:硼酸盐聚阴离子的稳定性及分子中两个不同化学环境的位置上硼原子的交换速率. Momii 和 Nachtrieb^[18]、Smith 和 Wiersema^[19]、Janda^[20] 和 Salentine^[21] 都分别进行了碱金属硼酸盐在水溶液中 ^{11}B NMR 研究,总的结论是:单硼原子核物种(monomer) $\text{B}(\text{OH})_3$ 和 MBO_2 仅产生一个信号,且化学位移不随浓度变化,碱金属的四硼酸盐溶液在低浓度时,有一个尖峰,当浓度增加至饱和,在低场和高场都有一个小峰出现,饱和溶液的 ^{11}B NMR 谱中,低场小峰与原来的尖峰融和而使峰变宽,碱金属五硼酸盐水溶液浓度低于 0.2M 时,存在两个峰,浓度增加后,两峰均变宽. Salentine 进行的 160MHz 和 127MHz 变温变浓度下 ^{11}B NMR 研究,除了支持以将 NMR 结果,显然有很大的改进,因此高分辨率对于硼酸盐水溶液 ^{11}B NMR 研究至关重要. 由于各人所用参考溶液不同,在此不能给出水溶液中硼酸盐聚阴离子统一的化学位移值.

2 水溶液中金属硼酸盐离子对

海水中碱金属碱土金属与硼酸盐离子对的相互作用引起了很多溶液化学家们的兴趣. 海水中硼含量很低,不足以形成硼酸盐聚阴离子,碱金属碱土金属离子与 $\text{B}(\text{OH})_4^-$ 形成了离子对导致硼酸度的增加. Owen^[22]、Owen 和 King^[23]、Byene 和 Kester、Dyrssen 和 Hansson^[25]、Hansson^[26]、Dickson^[27,28] 等分别研究了硼酸在纯水、中性盐溶液、人工合成海水及海水中的解离常数, Ward 和 Millero^[29] 研究了压力对硼酸解离常数的影响. Minor^[30] 用 UV 光谱及热量计研究了温度和压力对碱金属碱土金属硼酸盐离子对形成的影响,给出了离子对的热力学性质, Bassett^[13] 总结了不同作者的研究结果,列表给出了金属硼酸盐离子对的解离常数,当外推至离子强度为零,可以计算标准生成 Gibbs 自由能.

3 水溶液中硼酸盐聚阴离子的解离反应

高仕扬^[32]等人针对天然浓缩卤水在不同浓度和不同温度下 $\text{MgO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{MgCl}_2-\text{H}_2\text{O}$ 体系镁硼酸盐结晶过程一系列研究中,首先得到新的复盐 $2\text{MgO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$,提出了不同镁硼酸盐稀释成盐的解释,研究了镁硼酸盐结晶动力学机制,为解释天然盐湖中存在的镁硼酸盐提供了依据,凌云^[33]和孙柏^[34]等研究了各种镁硼酸盐在纯水和中性盐溶液中,特别是不同浓度 MgCl_2 溶液中的溶解与转化. 刘志宏^[35]、陈若愚^[36]用现代物理化学手段跟踪了 $2\text{MgO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ 和钠硼解石在水中溶解过程,提出了溶液动力学机理. 前苏联的化学家研究了各种硼酸盐在强酸性、碱性和中性溶液中的溶解过程^[37-44],在酸性溶液中,溶解速度随酸度增加而增加,溶解速度有一极大值. 在碱性溶液中,溶解速度受保护性膜及金属氧化物溶解速度的影响.

硼酸盐水盐体系相关系化学

硼酸盐水盐体系相关系较之其它常见的水盐体系相关系研究更为困难. 首先硼酸盐水盐体存在明显的过饱和现象,第二,达到固液相平衡所需时间很长,难以判断是否真正处于平衡状态,第三,共饱和线或共饱点的平衡固相难以鉴定. 以含镁硼酸盐的水盐体系相关系研究为例,研究的体系及温度见表 4 所示. 对于 25°C 下 $\text{MgO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$ 体系,争论的焦点是 $\text{MgO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 是否为该体系的平衡固相,在此温度下章氏硼镁石与三方硼镁石都是不相称溶解化合物,在水中溶解后最终会变成多水硼镁石. 随着温度升高,多水硼镁石消失而出现柱硼镁石. 对于 $\text{MgO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{MgCl}_2-\text{H}_2\text{O}$ 体系 25°C 相关系,则显然很不充分, D'Ans 和 Rea-Zade 的研究结果有两个

镁硼酸盐: $2\text{MgO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 和 $3\text{MgO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$. 凌云部分体系相关系研究中有 $2\text{MgO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{MgO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{MgO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. 此外 MgCl_2 和 MgSO_4 对 MgB_4O_7 的影响都是研究这些体系中必须面临的问题. 由此可见, 含镁硼酸盐的水盐体系研究结果还存在多处疑难问题. 值得一提的是 Felmy 和 Weare^[61] 的含钠硼酸盐的水盐体系的模型化工作, 他们用现代电解质溶液理论 Pitzer 方程去关联溶解度数据, 并成功地运用于美国的西尔斯湖, 完成了一次非常有意义的尝试.

表 4 镁硼酸盐水盐体系

System	Temperature(°C)	Ref.
$\text{MgO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$	25	45, 46, 47, 48, 58
	35	58
	45	49
	70	48
	83	58
	100-200	50
	150	51
$\text{MgO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{MgCl}_2-\text{H}_2\text{O}$	25	52, 33, 58
	70	53
	60	59
	83	58
$\text{MgO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{NaCl}-\text{H}_2\text{O}$	25	60
$\text{MgB}_4\text{O}_7-\text{MgCl}_2-\text{H}_2\text{O}$	25	33
$\text{MgB}_4\text{O}_7-\text{MgSO}_4-\text{H}_2\text{O}$	25	54
$\text{Mg}^{2+} // \text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-}, \text{B}_4\text{O}_7^{2-}-\text{H}_2\text{O}$	25	55
$\text{Li}^+, \text{Mg}^{2+} // \text{SO}_4^{2-}, \text{B}_4\text{O}_7^{2-}-\text{H}_2\text{O}$	25	55
$\text{MgB}_5\text{O}_{11}-\text{MgCl}_2-\text{H}_2\text{O}$	0	57
	35	57

硼酸盐水溶液的热力学和热化学

关于硼酸盐水溶液的热力学性质研究报道甚少, 这是由于硼酸盐的解离机理尚不清楚, 硼酸盐在水溶液中的存在形式没有明确的定论, 且硼酸盐水溶液体系一般都存在过饱和现象, 这些因素阻碍了用经典热力学研究方法对它们的研究. Platford 进行过一些简单硼酸盐在水溶液中的等压法研究. Karazhamov^[63, 64] 等人用蒸汽压法研究了硼酸、氯化物(硫酸盐)水溶液中的水活度, 发现硼酸对溶液的等活度线有很强的影响. Simonson^[65, 66] 和 Hershey^[67] 用电势法研究了低硼浓度下水溶液体系的热力学性质. 高含硼水溶液体系热力学性质研究, 是对经典热力学研究方法的一种挑战, 需要人们进行大胆的探索.

由于缺少硼酸盐溶解度及硼酸盐聚阴离子形成对平衡态的影响的了解等问题, 用溶解度数据计算热化学性质经常遇到困难, 此外也缺少量热数据以进行热化学量的相互推算, 人们只能用经验及半经验方法预测热化学性质. Bassett^[12] 提出了三个经验方程. Mattigod^[68] 提出了改进的方程计算各种硼酸盐的标准生成 Gibbs 自由能. 所以目前看来, 除了大量用量热手段研究硼酸盐的热化学性质, 也需要提出更通用更精确的经验方法计算热化学性质.

参 考 文 献 (略)

Chemistry of Borates

Li Jun and Gao Shiyang

(Institute of Salt Lakes, Academia Sinica, Xining 810008)

ABSTRACT

The chemistry of borates including structural chemistry, solution chemistry, phase chemistry of aqueous borates system, thermodynamics and thermochemistry of borates was reviewed. Progress, problem and difficulty during studying on chemistry of borates were pointed out.

Keywords Chemistry of borates. Review