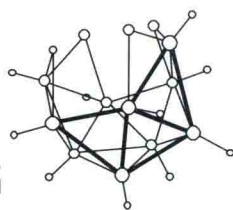


多功能金属硼酸盐 合成与应用

杨军 郭俐聪 郑学家 编著

DUOGONGNENG
JINSHUPENG
SUANYAN
HECHENG YU
YINGYONG

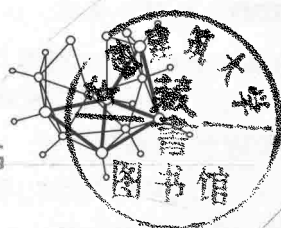


化学工业出版社

多功能金属硼酸盐 合成与应用

杨军 郭俐聪 郑学家 编著

DUOGONGNENG
JINSHUPENG SUANYAN
HECHENG YU YINGYONG



化学工业出版社

· 北京 ·

本书在简要介绍金属硼酸盐的发现和研究的简史、硼酸盐消费结构、硼酸盐化学组成和结构等的基础上,详细阐述了钠铵硼酸盐、偏硼酸盐、过硼酸盐、硼酸铝等多种硼酸盐的理化性质、合成工艺与用途,同时扩展了硼酸、硼酸盐抗粉化剂、氟硼酸盐、硼酸盐晶须、金属硼氢化盐及硼酸盐的应用领域等相关内容。

本书适合无机化工等行业从事硼酸盐相关生产、研究及应用的人员以及相关专业师生参考。

图书在版编目(CIP)数据

多功能金属硼酸盐合成与应用/杨军,郭俐聪,郑
学家编著. —北京:化学工业出版社,2017.11

ISBN 978-7-122-30686-9

I. ①多… II. ①杨…②郭…③郑… III. ①金属-
硼酸盐-合成 IV. ①O613.8

中国版本图书馆CIP数据核字(2017)第237996号

责任编辑:张艳 刘军

装帧设计:王晓宇

责任校对:宋夏

出版发行:化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街13号 邮政编码100011)

印装:中煤(北京印务有限公司)

710mm×1000mm 1/16 印张8½ 字数132千字 2018年1月北京第1版第1次印刷

购书咨询:010-64518888(传真:010-64519686) 售后服务:010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。

定 价:60.00元

版权所有 违者必究

前言

FOREWORD

金属硼酸盐是硼化合物一个大的系列，它在工农业生产、高新技术领域以及人民生活中占据着很重要的位置。通常说，硼（B）是“工业味精”。俄、美两个主要产硼大国在20世纪五六十年代就有了《硼酸盐化学 I》（The Chemistry of Borates Part I）以及《硼酸盐的合成及其研究》（成思危译）。在我国，从硼工业建业的1956年起到20世纪80年代中期出版过《硼化物的制造与应用》一书，到21世纪出版过几本硼化合物的专著，但未出版过专门的金属硼酸盐的相关专著。为此，特组织了国内硼行业领域的科技人员、生产第一线人员编写了本书。

本书包括多种金属元素硼酸盐，如钠铵硼酸盐、氟硼酸盐、硼酸盐晶须、硼氢化盐等几个系列，从品种数量上来看约有40余种。笔者希望这本书的出版能为硼行业以及应用硼化合物的行业和部门提供一些信息和资料，如果对行业的发展能起到一些作用，笔者将备受鼓舞。

本书主要有以下特色。

- （1）详尽介绍相关合成工艺的基础上，进一步探讨工艺强化之路。
- （2）在应用方面，尽可能详细介绍它们涉及的领域。
- （3）考虑到书的篇幅，本书不单独介绍具体单位的产业化状况。当然对国内外主要的创新情况，还是进行了相关介绍。
- （4）将产品规格及物料消耗等在附录中归纳介绍。

本书主要由杨军、郭俐聪、郑学家编著，参编人员有：于金芝、刘彬、孔庆山等，另外，本书特请原中国无机盐信息总站硼化物协作组理事长、原硼专家组副组长张吉昌教授级高级工程师担任本书审稿人。在此对所有在本书编写中给予无私帮助的相关人员表示衷心的感谢！

尽管笔者已尽可能完善金属硼酸盐相关内容，但书中仍难免有疏漏和不足之处，请硼行业同仁和广大读者批评指正！

编著者

2017年8月

目 录

CONTENTS

第一章 概述	1
第一节 金属硼酸盐发现及研究简史	1
第二节 硼酸盐消费结构	2
一、世界硼酸盐消费结构	2
二、美国硼酸盐消费结构	2
三、中国硼酸盐消费结构	2
第二章 硼酸盐的化学组成和结构	4
一、硼酸盐物质结构研究	4
二、硼酸盐的水溶液结构	7
三、硼酸盐的制造工艺	9
四、硼酸盐化合物研究进展	11
第三章 钠铵硼酸盐、偏硼酸盐、过硼酸盐	14
第一节 钠铵硼酸盐的理化性质与合成工艺	14
一、理化性质	14
二、合成工艺	18
第二节 偏硼酸盐的理化性质、合成工艺与用途	22
一、偏硼酸钠	22
二、偏硼酸钙	22
三、偏硼酸铜	23
四、偏硼酸铅	23
五、偏硼酸锂	24
六、偏硼酸钡	24
第三节 过硼酸盐的理化性质、合成工艺与用途	24
一、四水过硼酸钠	24
二、一水过硼酸钠	25

三、过硼酸钾	25
四、过硼酸锌	25
第四章 多种其他金属硼酸盐	26
第一节 硼酸铝等的理化性质、合成工艺与用途	26
一、硼酸铝	26
二、硼酸锶	26
三、三硼酸锂	26
四、四硼酸钾	27
五、四硼酸铜	27
六、四硼酸锰	27
七、四硼酸锂	27
八、五硼酸钾	28
九、六硼酸镁	28
第二节 硼酸锌	28
第三节 硼酸盐玻璃	30
第五章 硼酸	34
一、硼酸的理化性质	34
二、硼酸的生产方法	34
第六章 硼酸盐抗粉化剂	38
一、硼酸盐抗粉化剂简介	38
二、硼酸盐抗粉化剂应用方法	38
三、硼酸盐抗粉化剂合成工艺	39
第七章 氟硼酸盐	40
第一节 氟硼酸钠等的理化性质、合成工艺与用途	40
一、氟硼酸钠	40
二、氟硼酸钾	41
三、氟硼酸铵	42
第二节 氟硼酸铜等	43
一、氟硼酸铜	43
二、氟硼酸亚锡	44

三、 氟硼酸铅	44
四、 氟硼酸锌	45
五、 氟硼酸镍	46
六、 氟硼酸锂	46
第八章 硼酸盐晶须	47
第一节 总论	47
第二节 硼酸铝晶须	49
一、 硼酸铝晶须的理化性质与用途	49
二、 硼酸铝晶须的合成工艺	52
三、 硼酸铝晶须的应用	56
第三节 硼酸镁晶须	62
一、 硼酸镁晶须的理化性质与用途	62
二、 硼酸镁晶须的合成工艺	63
三、 硼酸镁晶须的应用	71
第四节 硼酸镍晶须	76
一、 硼酸镍晶须的理化性质与用途	76
二、 硼酸镍晶须的合成工艺	76
第九章 金属硼氢化盐	77
第一节 总论	77
第二节 硼氢化钠	79
一、 硼氢化钠的理化性质	79
二、 硼氢化钠的合成工艺	80
三、 硼酸三甲酯-氢化钠制取硼氢化钠工艺	83
四、 二氢化镁与脱水硼砂合成硼氢化钠工艺	86
五、 从偏硼酸钠制取硼氢化钠的循环工艺	87
六、 硼砂法制取硼氢化钠工艺	88
七、 电化学法-电解法制取硼氢化钠	89
第三节 硼氢化钾	91
一、 硼氢化钾的理化性质	91
二、 硼氢化钾的合成工艺	91

三、 硼氢化钾的应用	93
第四节 硼氢化铝	93
第十章 硼酸盐的应用领域	94
附录一 国内外硼酸盐的产品规格、 演变及物料和能源 消耗总汇	98
附录二 金属硼酸盐差热曲线	116
参考文献	125

第一章 概述

Chapter 01

第一节 金属硼酸盐发现及研究简史

在我国古代，用天然硼砂制成药物“冰硼散”；公元前，巴比伦人从远东输入用硼砂焊接金子技术；公元 300 年，埃及人制造硼釉及硬玻璃；公元 800 年，冶金、化学领域应用硼砂已有文字记载；公元 900 年，杰宾印汗称硼砂为 baurach；1556 年，有人把硼砂作为助熔剂；1563 年，中国西藏已有正式手工作坊加工天然硼砂；1741 年，Port J H 揭示硼砂在酒精灯上燃烧呈绿色火焰；1747 年，Baron 揭示硼砂是一个碱性化合物，是盐。

很多硼砂矿都是经过沧海桑田变迁由湖底迁移到海拔之上的（例如安第斯和喜马拉雅），古代文明传说中古埃及人用硼砂来保存木乃伊，古罗马人用硼砂来生产玻璃，但按照最早的文字记载（包括圣经），硼砂可能指的其他硼矿物。8 世纪被证实的最早开始使用硼砂的阿拉伯人，他们用硼砂作为溶剂来冶炼金银。“Borax”一词来自阿拉伯语的“Bumq”或“Baurach”，意思是“发光，闪亮”。公元 10 世纪硼砂首次被中国辽代（916 年—1125 年）的工匠们用于生产陶瓷釉料。13 世纪远东的粗硼砂沿着马可波罗开辟的丝绸之路源源不断地出口到欧洲。“Tincal”一词源自梵语“Tincana”，意思是硼砂。粗硼砂的产地（西藏）和硼砂加工技术被威尼斯的商人封锁了近 400 年。

硼酸的盐类统称为硼酸盐，其中包括正硼酸盐、偏硼酸盐以及许多种多硼酸的盐类。

硼砂是四硼酸钠（焦硼酸钠） $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ，在 56°C 以上时合成 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 并从水溶液中结晶出来，在 56°C 以下时则成 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 。后者可生成巨大的单斜棱形晶体，在空气中会风化（密度 $1.70\text{g}/\text{cm}^3$ ）。

而硼酸盐晶须早在 4 世纪前便被人认知，中国科学院青海盐湖研究所高士扬院士领导的研究团队在 1992 年便开始了相关研究。

本书中还包括有氟硼酸盐，它是一个或几个氧被氟（F）所取代，严格地讲氟硼酸离子是指 BF_4^- 离子，是由四氟硼酸所衍生的。这种氟硼酸盐在 100 多年前便有人研究了。而金属硼氢化盐是以硼氢化物 BH_4^- 为阴离子的盐，在 20 世纪 40 年代以来以制造硼烷高能材料而被发现。

第二节 硼酸盐消费结构

一、世界硼酸盐消费结构

在世界硼酸盐消费中，约有 41% 用在玻璃制造行业，包括生产硼硅酸玻璃、绝缘玻璃纤维、纺织玻璃纤维或 E 型玻璃纤维（低碱电绝缘玻璃纤维）等。E 型玻纤主要的应用市场是汽车和计算机领域。世界硼酸盐消费结构见表 1-1。

表 1-1 世界硼酸盐消费结构

消费领域	消费比例/%	消费领域	消费比例/%
阻燃剂和木材加工	8	绝缘纤维、玻璃纤维、耐热玻璃	51
化学肥料	6	陶瓷材料(搪瓷珐琅)烧结料、釉料、瓷砖	16
洗涤剂、肥皂和护理	15	其他	4

二、美国硼酸盐消费结构

美国硼酸盐消费结构见表 1-2。

表 1-2 美国硼酸盐消费结构

消费领域	消费比例/%	消费领域	消费比例/%
阻燃剂	3	纺织用玻纤	20
陶瓷材料	4	肥皂及洗涤剂	6
农业领域	4	其他	16
绝缘玻璃纤维	47		

三、中国硼酸盐消费结构

1. 硼砂消费结构

中国硼砂消费结构见表 1-3。

表 1-3 中国硼砂消费结构

用途	比例/%	用途	比例/%	用途	比例/%	用途	比例/%	用途	比例/%
化工	19.40	轻工	39.02	医药	18.92	建材	11.43	其他	11.23
硼酸	17.5	日用玻璃	7.92	盐水瓶	7.27	建筑搪瓷	1.21		
过硼酸钠	0.60	日用搪瓷	17.55	安瓿瓶	6.12	釉料	3.69		
偏硼酸钠	1.23	灯泡	4.19	药用硼砂	1.02	釉面砖	5.17		
其他	0.07	保温瓶	2.3	其他	4.51	其他	1.36		
		玻璃仪器	6.54						
		其他	0.52						

2. 硼酸消费结构

中国硼酸消费结构见表 1-4。

表 1-4 中国硼酸消费结构

用途	比例/%	用途	比例/%	用途	比例/%	用途	比例/%	用途	比例/%
化工	27.43	轻工	35.30	医药	10.66	建材	5.64	其他	20.97
硼化物	14.81	玻璃仪器	11.08	药用玻璃	3.42	釉料	0.48		
其他	12.62	玻璃制品	9.14	药用硼酸	5.77	釉面砖	5.16		
		日用搪瓷	1.67	其他	1.47				
		其他	13.41						

第二章

硼酸盐的化学组成和结构

Chapter 02

沈阳化工大学毕业颖指出：目前所知的硼化合物有几百种，包括天然和人工合成的。在天然矿物中硼化合物主要是以无机硼酸或硼酸盐形式存在，并常常伴随有结晶水（ H_2O ）。硼化合物具有阻燃、耐热、高硬、高强、耐磨以及质轻等理化性质，人们对硼酸盐化学的系统研究始于 20 世纪初，经过科学家的不懈努力，硼酸盐研究已经取得很大的进展。 $\text{KB}_5\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 是人们最早发现的真空紫外倍频物质，通过相位匹配，可以获得波长为 216.8nm 的紫外光，是一种性能良好的双折射晶体，在光纤偏振器制备中有很好的应用， $2\text{CaO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 被广泛应用在玻璃、陶瓷、搪瓷等行业，尤其是在无碱玻璃纤维中是一种无氟、低镁、铁甚微的化工原料，也是一种潜在的非线性光学材料， $2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$ 是一种性能良好的阻燃材料，亦可用作陶瓷的强助溶剂。硼酸盐化合物中常见的阳离子约有 20 多种，主要有碱金属、碱土金属和过渡金属等，常见的有 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Cs^+ 、 Be^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Ba^{2+} 、 Ti^{4+} 、 Ta^{5+} 、 Mn^{6+} 、 Fe^{3+} 、 Ni^{3+} 、 Cu^{2+} 、 Sn^{4+} 、 Al^{3+} 、 Si^{4+} 等，其中以 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Li^+ 、 Na^+ 、 Cs^+ 、 Sr^{2+} 、 Mn^{6+} 、 Fe^{3+} 最为常见。在阴离子方面，是硼阴离子基团 $[\text{BO}_3]^{3-}$ 或 $[\text{BO}_4]^{5-}$ ，同硼阴离子基团相连的常有 $[\text{PO}_4]^{3-}$ 、 $[\text{SiO}_4]^{4-}$ 、 $[\text{OH}]^-$ 、 F^- 、 O^{2-} 、 Cl^- 等。

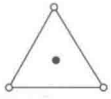
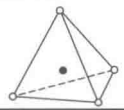
一、硼酸盐物质结构研究

多年的硼酸盐物质结构研究形成了一门独特的硼酸盐晶体结构化学，很多科研工作者对其结构特征进行研究，在一定程度上简化了对硼酸盐复杂物质结构的认识和理解，丰富了硼酸盐结构化学。

(1) 硼酸盐的基本结构单元 由于硼原子的电子构型为 $1s^2 2s^2 2p^1$ ，价电子数少于价轨道数，是典型的缺电子原子。在与氧原子配位时，硼原子既

可采取 sp^2 杂化方式与三个氧原子配位形成平面三角形结构，也可采取 sp^3 杂化方式与四个氧原子配位形成四面体结构，这两个初级单元结构基团通过共用氧原子，可以形成孤立环状、簇状、链状、网状、层状及三维骨架结构等。 $[BO_3]^{3-}$ 和 $[BO_4]^{5-}$ 基团的结构和构型如表 2-1 所示。

表 2-1 $[BO_3]^{3-}$ 和 $[BO_4]^{5-}$ 基团的结构

B 原子的杂化轨道	结构	构型	B—O 距离范围/pm	B—O 距离平均值/pm	O—B—O 键角平均值/℃
sp^2			128~144	136.6	120.0
sp^3			143~155	147.5	107.4

由于硼原子配位结构的特殊性，在硼酸盐中的结构单元类型较为丰富，基本可分三类，一类是单元中只含平面三角形 BO_3 的 B 原子；另一类是单元中只含四面体形 BO_4 的 B 原子；第三类则是单元中同时含有平面三角形 BO_3 和四面体形 BO_4 的 B 原子。硼酸盐结构单元分类及实例如表 2-2 和图 2-1 所示。

表 2-2 硼酸盐结构单元分类

结构特征	阴离子	实例
单元中只含平面三角形的 BO_3 的 B 原子[见图 2-1(a)]	$[BO_3]^{3-}$ $[B_2O_5]^{4-}$ $[B_3O_6]^{3-}$ $[(BO_2)^-]_n$	$Mg_3(BO_3)_2$ $Mg_2B_2O_5$ 、 $Fe_2B_2O_5$ $K_3B_3O_6$ 、 $Ba_3(B_3O_6)_2$ $Ca(BO_2)_2$
单元中只含四面体形 BO_4 的 B 原子[见图 2-1(b)]	$[BO_4]^{5-}$ $B(OH)_4^-$ $[B_2O(OH)_6]^{2-}$ $[B_2(O_2)_2(OH)_4]^{2-}$	$TaBO_4$ $Li(H_2O)_4B(OH)_4 \cdot 2H_2O$ $Mg[B_2O(OH)_6]$ $Na_2[B_2(O_2)_2(OH)_4] \cdot 6H_2O$
单元中同时含有平面三角形 BO_3 和四面体形 BO_4 的 B 原子[见图 2-1(c)]	$[B_3O_3(OH)_5]^{2-}$ $[B_4O_5(OH)_4]^{2-}$ $[B_5O_6(OH)_4]^-$	$Ca[B_3O_3(OH)_5] \cdot H_2O$ $Rb_2B_4O_5(OH)_4 \cdot 3.6H_2O$ $K[B_5O_6(OH)_4] \cdot 2H_2O$

(2) 硼酸盐结构特征 基于已发现的大量硼酸盐化合物，有的研究者概括出了几条规律作为硼酸盐结构化学的基础，并对硼酸盐物质结构化学进行了系统的分类。

① 在硼酸盐中，硼原子总是和氧结合，有 BO_3 和 BO_4 两种构型； $[BO_3]^{3-}$ 和 $[BO_4]^{5-}$ 基团只能共顶点连接；共顶点连接的 $[BO_3]^{3-}$ 和 $[BO_4]^{5-}$ 基团构成阴离子基团，其中 B—O 基团间的共顶点连接是 Pauli 第

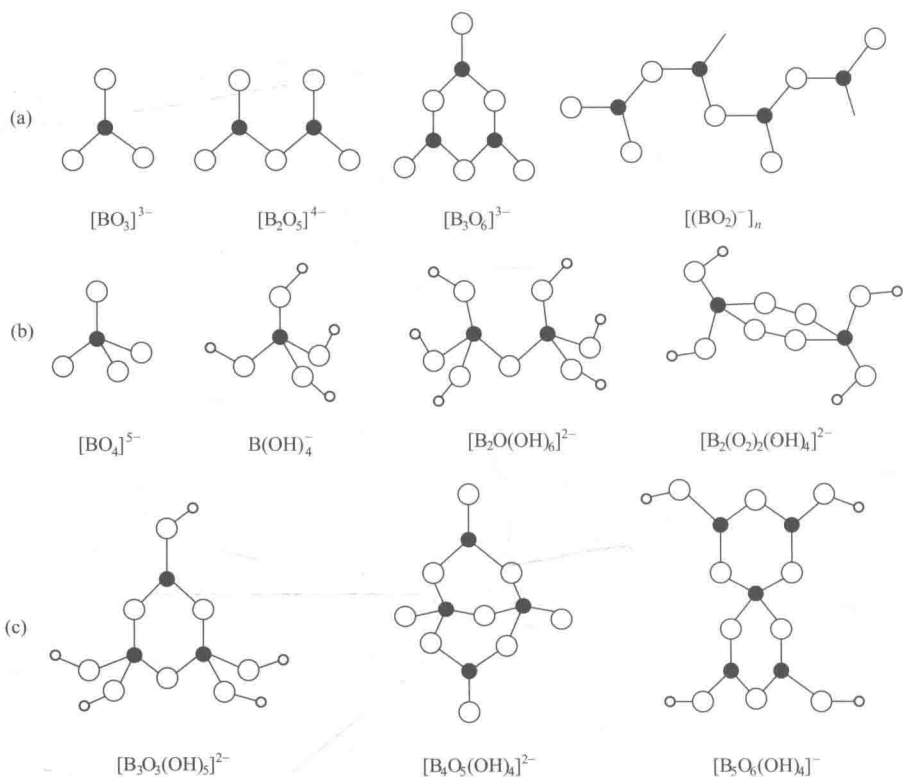


图 2-1 硼酸盐的结构单元

三和第四规则的直接推论；由共边连接的 $[\text{BO}_4]^{5-}$ 基团构成的晶体在能量上是更为有利的。

② 硼酸盐中硼氧骨架可看作由 $\text{B}(\text{OH})_3$ 和 $\text{B}(\text{OH})_4^-$ 两种构型不同的原子团，经过缩聚组成各种分立、环形、链状、层状和骨架型的硼氧骨架。

③ 在硼氧骨架中，大多数氧原子和 1 个或 2 个硼原子连接，在少数晶体如 MB_4O_7 ($\text{M}=\text{Pb}, \text{Sr}, \text{Ba}$) 和 $\text{SrB}_6\text{O}_9 \cdot (\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 结构中，氧原子与 3 个硼原子连接。

④ 在硼酸盐中，氢原子不直接和硼原子配位，而总是和那些不同时和两个硼原子连接的氧原子结合，形成羟基基团 OH^- 。

⑤ 大多数的硼氧环由 3 个硼原子和 3 个氧原子组成，形成六元环状硼氧骨架结构。

六元环可允许键角在一定范围内变化，较稳定。组成六元环的硼原子可以是三配位也可以是四配位的。由于硼原子的配位和环的连接方式不同，可以具有多种形式的环状硼氧体系。迄今发现稳定的矿物晶体的环状硼氧骨架

中，大都至少含有一个四配位的硼原子。

⑥ 在一个硼酸盐晶体中可以同时存在两种或多种硼氧单元。分离的硼氧聚阴离子脱水聚合成链状、层状或骨架型硼氧结构时，聚合方式各异，形成多种形式的硼氧骨架，所以，在一个硼酸盐晶体中可以同时存在两种或多种硼氧单元。

目前，在硼酸盐结构化学的研究中，一般分成如图 2-2 所示几种结构方式。

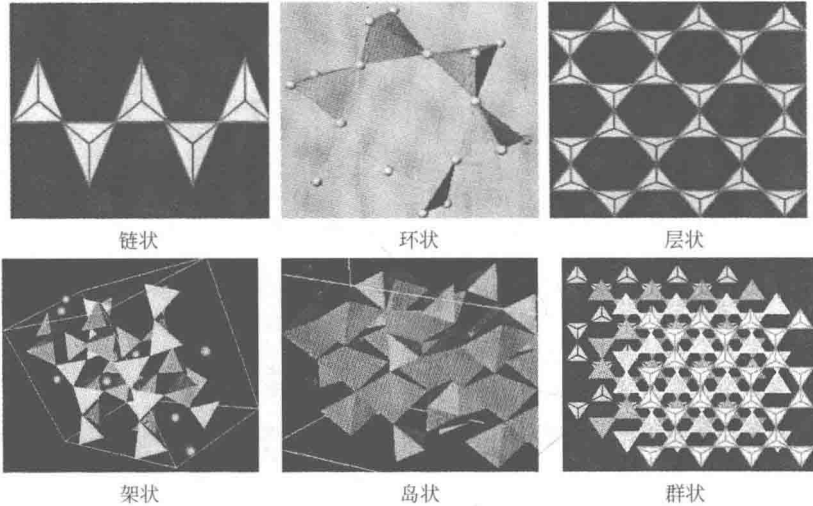


图 2-2 硼酸盐的多面体结构图

① 链状：配阴离子为硼氧三角形或为三角形与四面体相互联结而成的一维连续链。

② 环状：配阴离子为三个、四个或五个硼氧三角形或四面体彼此以两个公共顶点相互联结而成的封闭结构为环状结构。

③ 层状：配阴离子为二维的由硼氧三角形和四面体相互联结成的结构层。

④ 架状：配阴离子为连续的三维四面体及三角形构成的骨架。

⑤ 岛状：配阴离子为孤立的三角形 $[\text{BO}_3]^{3-}$ 和四面体 $[\text{BO}_4]^{5-}$ 。 $[\text{BO}_3]^{3-}$ 主要存在于无水硼酸盐内， $[\text{BO}_4]^{5-}$ 主要以 $[\text{B}(\text{OH})_4]^-$ 形式存在于某些含水硼酸盐内。

⑥ 群状：配阴离子为两个具有公共顶点的硼氧三角形或四面体相互联结的孤立离子团形成的结构类型为群状结构。

二、硼酸盐的水溶液结构

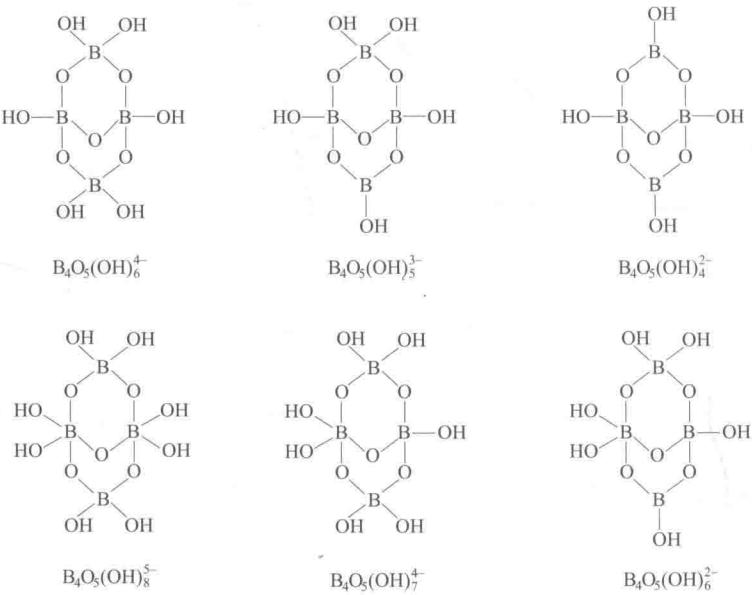
硼酸盐在水中溶解的部分离解为金属阳离子和多聚硼氧配阴离子，硼氧

配阴离子在水溶液中又会发生聚合或解聚反应，所以硼在水溶液中以多种聚合度不同的硼氧配阴离子形式存在(见表 2-3)，这已在多年实验研究中得到了证实。多聚硼氧配阴离子的存在形式、相互作用以及溶液的结晶产物均会受溶液中总硼浓度、pH 值、金属阳离子、温度及水热条件的影响。因此，硼酸盐水溶液比一般盐水溶液复杂得多。

表 2-3 硼酸盐水溶液中可能存在的硼氧配阴离子

硼酸盐水溶液	硼氧配阴离子
一硼酸盐	$B(OH)_4^-$ $BO(OH)_2^-$ $B(OH)_3^{2-}$ $B(OH)_2^{3-}$ $BO_2(OH)^{2-}$
二硼酸盐	$B_2O_4(OH)^{3-}$ $B_2O(OH)^{2-}$
三硼酸盐	$B_3O_3(OH)_4^-$ $B_3O_4(OH)_2^-$ $B_3O_5(OH)_2^{3-}$ $B_3O_3(OH)_5^{2-}$ $B_3O_4(OH)_3^{2-}$ $B_3O_3(OH)_2^-$ $B_3O_3(OH)_3^{3-}$
四硼酸盐	$B_4O_5(OH)_4^{2-}$ $B_4O_7(OH)_2^{4-}$ $B_4O_6(OH)_2^{2-}$ $B_4O_6(OH)_6^{5-}$ $B_4O_4(OH)_8^{4-}$
五硼酸盐	$B_5O_6(OH)_4^-$ $B_5O_7(OH)_2^-$ $B_5O_7(OH)_3^{2-}$ $B_5O_8(OH)^{2-}$ $B_5O_6(OH)_5^{3-}$
六硼酸盐	$B_6O_7(OH)_4^{3-}$ $B_6O_8(OH)_2^{3-}$ $B_6O_9(OH)^{4-}$ $B_6O_7(OH)_6^{2-}$ $B_6O_8(OH)_4^{2-}$ $B_6O_9(OH)_2^{2-}$ $B_6O_7(OH)_7^{3-}$
八硼酸盐	$B_8O_{13}(OH)_2^{4-}$
九硼酸盐	$B_9O_{12}(OH)_3^{3-}$ $B_9O_{13}(OH)_4^{3-}$
十硼酸盐	$B_{10}O_{15}(OH)_4^{4-}$
二十硼酸盐	$B_{20}O_{33}(OH)_4^{10-}$

第一类



第二类

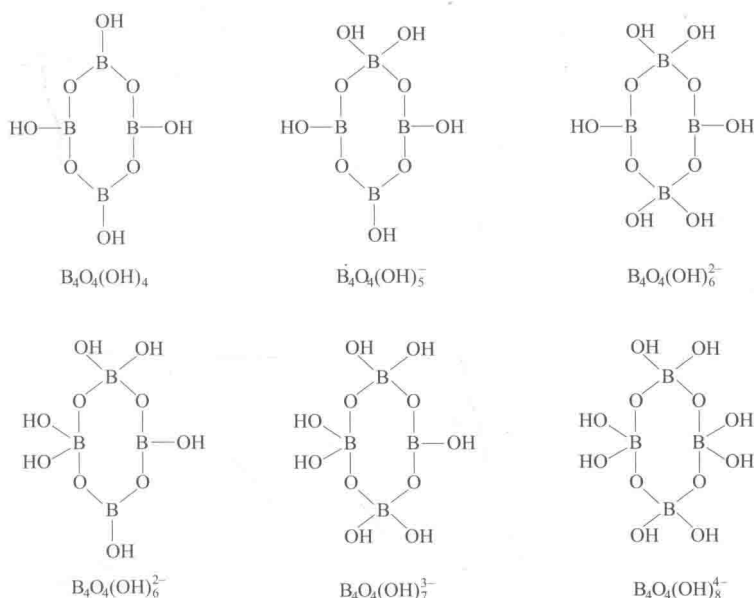


图 2-3 四硼酸盐中的不同结构单元

沈阳化工大学毕业指出, 硼酸盐化合物中, 存在多种聚合的硼氧配阴离子, 其中以四硼氧配阴离子最为常见。硼砂 $Na_2B_4O_5(OH)_4$ 是首次发现的四硼酸盐。四硼酸盐主要以四硼酸根离子 $B_4O_5(OH)_4^{2-}$ 的结构存在, 且多数为碱金属和碱土金属硼酸盐, 包括单金属硼酸盐 $M_2[B_4O_5(OH)_4] \cdot xH_2O$ (其中, $M = Na, K, Rb, Cs, NH_4$ 等) 和多金属硼酸盐 $M_2M'[B_4O_5(OH)_4]_2 \cdot xH_2O$ [其中, $(M, M') = (K, Ca), (Rb, Ca), (Cs, Ca), (K, Sr), (Rb, Sr), (NH_4, Ca)$ 等]、 $MM'[B_4O_5(OH)_4] \cdot xH_2O$ [其中, $(M, M') = (Na, K), (Na, Rb)$ 等] 等十多种。在晶体结构中, 大部分化合物都包含由 2 个 BO_4 四面体和 2 个 BO_3 三角形组成的孤立的四硼氧配阴离子。 BO_4 四面体和 BO_3 三角形之间通过共用顶角 O 原子联结起来, 形成紧密岛状结构, 而且链终端的 O 原子容易质子化而形成 $BO_2(OH)$ 和 $BO_3(OH)$ 。一般来说, 四硼酸根有两类结构单元 (见图 2-3), 一类硼氧原子连接的 B—O—B 桥状结构, 另一类 B—O—B 交替连接的环状结构, 结构单元的四硼酸根离子发生水合, 分别形成 6 种不同水合数的结构单元。

三、硼酸盐的制造工艺

(1) 硼酸盐的制造方法 目前, 常见的硼酸盐制造方法归纳起来有溶液