不同浓度Li2SO4 水溶液结构的X 射线衍射研究

房 艳,房春晖,高世扬

(中国科学院青海盐湖研究所,陕西西安 710043)

摘要: 用 θ~20 型粉末衍射仪反射法精确测量了不同浓度的 Li₂SO₄ 水溶液的衍射数据,通过数据处理给出 了溶液的结构函数和径向分布函数,由几何结构模型的最小二乘法精修,得到了溶液中阳离子和阴离子第 一、二水合层的结构参数。

关键词:Li2SO 4;水溶液结构;X 射线衍射;溶液配位化学

中图分类号:0645 文献标识码:A 文章编号:1008-858X(2003)02-0041-05

溶液结构的复杂性和多样性,不仅包含丰富的理论内涵,而且具有广阔的应用前景。因此近年来人们采用各种现代新方法,如中子衍射、X射线衍射、abinitio、分子动力学和分子动态学模拟等进行研究。由于实验和数据处理的困难,绝大多数研究集中在水合阳离子及卤化物阴离子上,多原子离子及其体系研究的报道甚少。本文报道 298K 下低散射强度的不同浓度 Li₂SO₄ 水体系,X 射线衍射测量和径向分布

函数、结构模型计算的最新研究结果。

1 实验

1.1 **样品配制**

用分析纯一水硫酸锂制备待测溶液 A 和 B。由硫酸根重量法测定硫酸根离子浓度,密 度瓶法测量 ²⁹⁸K 溶液的密度,结果见表 1。

表1 Li₂SO₄ 样品溶液组成及密度

Table 1	Compositions	and	densities	of	Li_2SO_4	sample	solutions
---------	--------------	-----	-----------	----	------------	--------	-----------

	$C/(\mathrm{mol} \ {}^{\mathbf{-}\!\!\!\!\!\!\!\!} \mathrm{L}^{-1})$	$\mu/ m cm^{-1}$	$\rho/(\text{kg} \cdot \text{m}^{-3})$	V/nm^3	$H_2O/Salt$
А	2.61	2.15	1215.4	0.318	19.7
В	2.89	2.24	1233.5	0.287	17.6

1.2 **衍射测量**^[1]

采用日本理学 D/max ³B X 射线衍射仪进 行衍射测量,选用 Mo K_α 固定靶测量,衍射侧采 用石墨单色器,并用波高分析器进一步单色化。 样品池窗口材料选用厚度为 0.01mm 理学铝 箔,测量温度为 298K,实验的管压、管流分别为 52.5kV 和 35mA,用 $1/6^{\circ}$ 、 $1/2^{\circ}$ 、 1° DS 和 SS 狭缝 对,不同固定时间,分别分 6 段和 5 段对样品 A 和 B 分别进行步进扫描, 20 角测量范围是 $3\sim$ 145°,用较长的固定时间,以保证累积计数达到 10^{4} 点以上。

收稿日期:2002-09-19

基金项目:国家自然科学基金资助项目(29973055)

作者简介:房艳(1956一),副研究员。研究方向:溶液结构。

⁽C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnl

2 数据处理^[2,3]

首先对观测强度中的非结构性因素进行背景、空气、极化、康普顿散射、溶液吸收和多重散射等校正,然后计算结构函数

I_p 是任意单位的观察强度,f_i(s)为对异常散射 实部校正的原子散射因子, \triangle f_i^{*}是虚部校正项, x_i 是含有一个锂原子的计量体积V内第 i 种原 子的数目,del(s)是到达计数器的不相干散射 的分数,s 为散射向量 s=4 π sin θ / λ ,这里波长 λ 为 0.07107nm。由相同实验条件测定的 Mn(NO₃)₂·6H₂O溶液的衍射强度计算 del(s)函 数,并进行不相干散射校正。然后用大散射向 量范围测量的实验和计算相干散射强度渐近线 比较法,把校正强度通过标度因子 K 标度到电 子单位,使高角法和积分法获得的标度因子趋 向一致。

标度到电子单位的观察强度曲线,能很好 地落在由溶液中所有原子计算的相干散射强度 和经 del(s)函数校正的不相干散射强度加和理 论计算的独立散射强度曲线上,表明整个衍射

根据钝化阻尼因子为 1×10^{-5} nm的实验径

实验和校正是令人满意的。

用 Fourier 变换,将 s 加权结构函数变换为 径向分布函数 D(r)

$$\mathbf{D}(\mathbf{r}) = 4\pi \mathbf{r}^{2} \rho_{0} + (2\mathbf{r}/\pi) \int_{0}^{max} \mathbf{s} \cdot \mathbf{i}(\mathbf{s}) \cdot \mathbf{M}(\mathbf{s})$$

$$-\sin(sr)ds$$
 (2)

$$\begin{split} M(s) = & [\sum_{x_i f_i^{\ 2}(0)} + (\triangle f_i^{\ *})^2] / [\sum_{x_i f_i^{\ 2}(s)} \\ & + (\triangle f_i^{\ *})^2] \cdot exp(-ks^2) \end{split}$$

常数 k 为阻尼因子。用计算峰形状和再次 进行 Fourier 变换,除去乱真峰。

理论结构函数用下式计算 $i_{caled}(s) = \sum \sum_{x_i n_{ij}} [f_i(s) \cdot f_j(s) \cdot sin(sr_{ij})/(sr_{ij}) \cdot exp(-b_{ij}s^2)]$ (3)

式中原子对 i 一j 的核间距 r_{ij},温度因子 b_{ij}和相 互作用数目 n_{ij}均为表征溶液短程相互作用有 关的参数。精修结果由最小化误差平方和 U 给出

 $U = \sum_{w(s)} [i_{obsd}(s) - i_{calcd}(s)]^{2}$ (4) 式中w(s)是加权函数。评估精修过程中观测 值和计算值之间符合程度的均方根偏差 R 为 R={ $\sum [i(s)_{esp} - i(s)_{calc}]^{2}/\sum [i_{esp}(s)]^{2}$ }(5)



图 1 样品 A 和 B 的实验(粗实线)和模型计的 D(r)-4πr²ρ₀(细实线)及其差值曲线(虚线)
 Fig. 1 Comparison among experimental(thick), calculated(thin) radial distribution curves and their difference (dashed) for the sample A and B

3 结构模型

向分布函数,设计几何结构模型,即确定体系内 所包含的主要相互作用对 i 一 j,并寻找合适的 位置参数 r_{ij},温度因子 b_{ij}和相互作用数目 n_{ij}。 其中原子间距和配位数初值的确定,参考我们

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnl

改编的 AtomDist · for 重新计算 H₂SO₄ · 4H₂O, Li₂SO₄ ·H₂O, MgSO₄ ·xH₂O(x = 0, 1, 4, 6, 7)晶体 $0.1 \sim 1_{nm}$ 内的原子间距离,以及三原子夹角和 锂离子、硫酸根离子相关体系 X 射线衍射结 果。

4 结果与讨论

图¹是由样品 A 和 B 的实验结构函数和 模型计算的 D(r)^{-4πrρ} 及其差值曲线。计算 的散射向量范围为 $15 \sim 168$ nm⁻¹, 阻尼因子 k 为 8×10^{-5} nm²。曲线拟合的 R 分别为 0.18 和 0.20。



图 2 锂离子水合结构示意图 Fig. 2 Schematic diagram of hydrated structure of lithium ion

用 NLPLSQ 程序对模型进行反复精修,精修相 互作用参数代入 KURLVR 程序检验。模型计 算加权结构函数与实验值在 5nm⁻¹以后几乎重 合,差值曲线在 ⁰ 处微小振荡;而模型计算的 RDF 与实验曲线形状相同,差值曲线呈现圆弧 底形,都表明模型计算与实验很好地吻合。由 模型计算精修给出 Li₂SO₄ 溶液最佳时间平均 结构参数见表 ²。表中分别列出了阴、阳离子 与水分子,水分子与水分子及水分子和硫酸根 原子团内的相互作用参数。其结果与新近报道 的 abinitio^[4]、中子衍射获得的锂离子^[5]或硫酸 根离子^[6,7]的局部水合结构参数吻合;与硫酸盐 水溶液的 X 射线衍射结果^[8]比较,本工作获得 的结构信息更为全面。

第一配位层锂离子与水分子最近距离为 0.20nm,配位数为4。第一配位层水分子间的 距离为0.321nm,与正四面体 Li⁺水合结构模型 顶点间距 $\sqrt{8/3} \times 0.20$ 较为接近,表明结构模型 内部逻辑没有矛盾,并有力地支持水合锂离子 的四面体结构假设。锂离子与第二配位层的水 分子次近距离为0.423nm,配位数大约为12,意 味着水合锂离子第一配位层水分子与第二配位 层水分子之间有形成3个氢键的倾向,以构造 比两个氢键更稳定的水合结构,其结构如图2所示。

表 2	由模型精修计算的	298K Li ₂ SO ₄	溶液的结构参数
------------	----------	--------------------------------------	---------

Table 2S	Structural panameters	of Li_2SO_4	solutions at	298K from	least-sq	ure refinement	calculations
----------	-----------------------	---------------	--------------	-----------	----------	----------------	--------------

相互作用	距离	温度因子	配位数	距离	温度因子	配位数
	nm	$\mathrm{nm}^{-2} imes 100$		nm	$\mathrm{nm}^{-2} imes 100$	
		样品 A			样品B	
H-O	0.098	0.0083	2	0.098	0.0063	2
$S - O_S$	0.152	0.002	4	0.155	0.0016	4
$O_{s} - O_{s}$	0.248	0.0018	6	0.246	0.0003	6
Li-W(I)	0.200	0.0001	4	0.200	0.0001	4
W-W	0.278	0.0089	2	0.280	0.0035	2
$O_s - W(1)$	0.288	0.0014	8	0.289	0.0005	8
$O_{s}-W(2)$	0.316	0.0158	8	0.318	0.099	8
$O_{s}-W(3)$	0.396	0.0086	8	0.390	0.0001	8
O_{s} -W(4)	0.469	0.001	8	0.468	0.0001	8
Li-W(II)	0.425	0.004	12	0.423	0.001	12
S-W	0.386	0.0201	8	0.382	0.036	8
W_{Li} – W_{Li}	0.321	0.0098	6	0.320	0.001	6
R		0.18			0.20	

43

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnl

用硫酸根离子的对称水合结构模型(见图 3),很好地解释了硫酸根与水分子的相互作用。 硫酸根原子团内 S-Os 距为 0.152nm,配位数为 4;四面体顶点 Os-Os 距离为 0.248nm,相互作用 数为 6。硫原子团与第一配位层水分子的 S-W 距离为 0.385nm,配位数 8。硫酸根氧原子 Os 与同一 Os 原子上的水分子 W(1)及其另外 3 个 氧原子上水分子的距离 Os-W(1)、Os-W(2)、Os-W(3)和 Os-W(4)分别为 0.288、0.316、0.396 和 0.469nm。其中 Os-W(2)相互作用的数目精修 为 8,与实验吻合程度更好一些。



图 ³ 八水合硫酸根离子结构示意图 Fig.³ Structural schematic diagram of octaaquosulfate ion

浓度对硫酸锂溶液结构的影响无论从衍射 强度曲线,还是径向分布函数曲线(图 4A、B)上 都可以明显地看到,由于各相互作用项对强度 项贡献大小的变化,从而引起径向分布函数曲 线峰位和峰形的微小变化,尤其是对衍射强度 产生较大影响的 S-W 相互作用,在 r 值为 0.316-0.42nm 区间内的变化较为明显。随着浓 度的增大,水-水相互作用峰位由游离水的 0.27nm 向 0-0 相互作用的 0.28~0.316nm(参见 表 2)方向位移的趋势;而 S-W 相互作用峰变得 稍强,相邻其它两项相互作用的峰值有所减小。 然而在观察的浓度范围内,浓度的增大并没有 明显改变水合离子的对称结构。

讨论结果表明,在所研究溶液的浓度范围 内,四面体水合锂离子和八水合硫酸根离子构 成了 Li2SO4 水体系的基本结构单元。这些基本单元中的氧原子通过彼此间氢键的连接,即新近实验观察到的电子云泄漏^[9],使水合阴、阳离子以溶剂分隔离子对形式存在。因此,在硫酸锂溶液的短程有序范围内,观察不到 Li-S 相互作用。



图 4 样品 A(粗线)和 B(细线)的实验 RDF 比较 Fig. 4 Comparison of experimental RDF of sample A (thick) and B(thin)

参考文献:

- [1] FANG Yan(房艳), MA Pei-Hua(马培华), LEI Ya-Chuan(雷亚川), et al. Li₂SO₄ 水溶液结构的 X 射线衍射测量条件 选择和数据校正[J]. J. Instrumental Anal.(分析测试学报), 2000, 19:5-7.
- [2] FANG Yan(房艳), SONG Pen-Sheng(宋彭生), et al. 用粉末 X 射线衍射技术研究溶液结构的新方法 2. Li₂SO₄ 溶液 结构函数[J].J.Instrumental Anal.(分析测试学报), 2000, 16,211-213.
- [3] FANG Yan(房艳), SONG Pen-Sheng(宋彭生), et al. 用粉末 X 射线衍射技术研究溶液结构的新方法 3. Li₂SO₄ 溶液 的径向分布函数与模型计算[J]. J. Instrumental Anal. (分 析测试学报), 2000, 16, 383-387.
- [4] Pye C.C., Rudolph W., Poirier R.A.An ab Initio investigation of lithium ion hydration[J].J.Phys.chem., 1996, 100:601-5.
- [5] Howell I., Neilson G.W.Li⁺ hydration in concentrated aqueous solution [J].J.Phys.Condens. Matter., 1996, 8:4455-63.
- [6] Yamaguchi T., Lindqvist O.The structure of sulfate, sulfite and disulfite solution determined by X — ray diffraction [J]. Acta Chem.Scand., 1982, A36, 377-89.
- [7] Cannon W. R, Pettitt B. M., McCammon J. A. Sulfate anion in water; model structural, thermodynamic, dynamic properties [J]. J. Phys. Chem., 1994, 98(24);6225-30.
- [8] СмирновП. Р., ТростинВ. Н., КрестовГ. А. [J]. Изв. вузов. Хим. хим. технол., 1986, 29, 72-5.
- [9] Hellemans A. [J]. Science, 1999, 283, 614-5.

X-ray Diffraction Study on the Structure of Aqueous Li₂SO₄ Solutions at Different Concentrations

FANG Yan, FANG Chun-hui, GAO Shi-yang

(Qinghai Institute of Salt Lake, Chinese Academy of Sciences, Xi' an 710043, China)

Abstract: The Diffraction intensities of aqueous Li_2SO_4 solutions at various concentrations have been determinated by means of a new liquid diffractometry with a $\theta/2\theta$ type diffractometer. The structural function and the radial distribution function of the solutions were obtained from processing the data. The structural parameters of the first and the second coordination shell in the hydrated lithium and sulfate ion have been given from the least-square refinement of a geometric model.

Key words: Li₂SO₄; Aqueous solution structure; X⁻ray diffraction; Solution coordination chemistry