

Cs₂SO₄ 溶液结构的初步研究

林联君^{1,2}, 房春晖¹, 房 艳¹, 秦绪锋^{1,2}

(1. 中国科学院青海盐湖研究所, 青海 西宁 810008;

2. 中国科学院研究生院, 北京 100039)

摘 要:用北京同步辐射(BSRF)研究了 Cs₂SO₄ 溶液 298 K 的水合结构。研究表明, 溶液中占优势的物种是六水合铯离子和八水合硫酸根离子, 揭示了硫酸铯溶液结构, 并讨论了浓度对水合结构的影响。硫酸铯溶液中没有发现离子对的存在。

关键词:溶液结构; Cs₂SO₄; 同步辐射

中图分类号: O645

文献标识码: A

文章编号: 1008—858X(2006)04—0045—06

铯盐是盐湖中的重要成份之一。在盐湖卤水蒸发结晶到后期, 铯盐的综合利用是很有意义的。铯也是人体的微量元素之一。研究发现它在蛋白质、多肽的合成以及核酸作用机理中有极为重要的作用, 而蛋白质和核酸是生命的两大基础物质, 可见铯盐对于生命体的重要性。愈来愈重要的发现, 必将使铯盐成为人们关注的焦点物质之一。

针对高铯盐湖资源开发以及铯盐在生物医学领域的应用, 我们拟开展硫酸铯的溶液结构的研究。文献中对铯盐溶液结构的报道非常少。本工作的目的是用同步辐射测定 Cs₂SO₄ 溶液结构, 同时核实水合离子, 离子对的相互作用。

1 实 验

1.1 样品制备

用晶体硫酸铯制备溶液, 样品溶液的配制采用称重法, 由硫酸根重量法测定硫酸根离子

的浓度, 建议采用密度公式^[1]进行计算。

$$\ln \frac{d}{d_0} = \left[\left(\frac{1}{d_0} - \frac{V^0}{M} \right) / 100 \right] \times W_i \quad (1)$$

式中 d_0 表示同一温度下纯水的密度; M 为溶质相对分子量; 在海水作为参考态 298 K 下 Cs₂SO₄ 标准偏摩尔体积 V^0 为 $56.66 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ ^[2]。

1.2 衍射测量

用房春晖设计^[3]的恒温液体样品池放置液体样品, 温度控制在 $(298 \pm 1) \text{ K}$ 内; 样品池窗口材料选用理学铍箔, 测量厚度为 0.12 mm 。

采用北京同步辐射(BSRF)进行衍射测量。光源波长控制在 0.089 nm , 用不同宽度前后狭缝对, 不同固定时间, 分 3 段进行步进交叠扫描。 2θ 角测量范围是 $3 \sim 135^\circ$, 对应散射向量为 $2.5 \sim 129 \text{ nm}^{-1}$ 。由实验测定自然背景计数和空气散射, 在相同条件下对空样品池窗口进行测量。用较长固定时间, 低角 50 s 以上, 以保证累积计数达到 4×10^4 以上, 使计数器统计误差控制在 1% 以内。

收稿日期: 2005—12—25; 修回日期: 2006—02—28

基金项目: 国家自然科学基金资助课题(20373083)

作者简介: 林联君(1972—), 女, 在读硕士, 主要从事溶液结构研究。

2 数据处理

空样品池窗口强度采用房春晖推导的平板样品池反射法的校正公式^[4]进行校正。

$$f_r = \exp(-2\mu T \csc \theta)$$
 (2)

式中 μ 和 T 分别是铝箔线吸收因子和厚度。经过自然计数背景、空气散射和液体吸收校正后,将 3 段衍射强度换算成相同狭缝对的衍射强度;然后进行数据平滑、极化校正和多重散射校正;用积分法计算标度因子,将强度换算为电子单位。溶液结构函数按下式计算:

$$i_{obsd}(s) = I(s) - \sum x_i [f_i^2(s) + (\Delta f_i'')^2 + del(s) \cdot I_i^{Inc}(s)]$$
 (3)

$i(s)$ 是电子单位观察强度; x_i 是含有一个铯原子计量体积 V 内第 i 种原子的数目; $del(s)$ 是到达计数器不相干散射的分数; s 为散射向量 $s = 4\pi \sin \theta / \lambda$; $f_i(s)$ 为异常散射的实部校正项 $f_i(s) = f_i^0 + \Delta f_i'$; $\Delta f_i''$ 为虚部校正项。原子散射因子、实部校正项 $\Delta f_i'$ 和虚部校正项 $\Delta f_i''$, 以及不相干散射 $I_i^{Inc}(s)$ 均取自于文献[5~7]。

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

$$D(r) = 4\pi r^2 \rho_0 + (2r/\pi) \int_0^{\max} s \cdot i(s) \cdot$$

$$M(s) \cdot \sin(sr) ds$$
 (4)

式中 ρ_0 表示样品平均电子密度 $\rho_0 = [\sum x_i f_i(0)]^2 / V$; $f_i(0)$ 是第 i 种原子 $s=0$ 时原子散射因子; $M(s)$ 为修饰函数, 本工作选用形式为。

$$M(s) = \sum x_i [f_i^2(0) + (\Delta f_i'')^2 / \sum x_i [f_i^2(s) + (\Delta f_i'')^2] \cdot \exp(-ks^2)]$$
 (5)

常数 k 为阻尼因子, 取值 $5 \times 10^{-5} \text{ nm}^2$ 。由峰形计算并再次进行傅氏变换, 除去乱真峰。根据设计的结构模型, 由相互作用项中 i 原子的浓度 x_i , 相互作用原子对 $i-j$ 离散距离 r_{ij} , Dede 温度因子 b_{ij} 和相互作用数目 n_{ij} , 计算理论结构函数:

$$i_{calcd}(s) = \sum \sum x_i n_{ij} [f_i(s) \cdot f_j(s) \cdot \sin(sr_{ij}) / (s_{ij}) \cdot \exp(-b_{ij}s^2)]$$
 (6)

没有进一步考虑长程相互作用的连续电子分布贡献项。

液体样品池窗口校正和背景辐射校正、吸收校正、分段交叠衍射数据组合以及衍射数据的平滑等分别采用程序进行计算, 采用房春晖等^[8]改写移植到微机的液体 x 射线衍射数据处理 FORTRAN 程序包 KURVLR 进行计算。

3 结果与讨论

3.1 液体衍射曲线

图 1 和图 4 分别给出样品 A 和样品 B 标度到电子单位的实验衍射强度(e.u.)、由溶液组成计算的相干散射强度、不相干散射强度和独立散射强度(即相干散射和不相干散射之和)与

θ 的关系图。从图 1 和图 4 可以看出, 电子单位的实验衍射强度在独立散射强度曲线上波动, 特别是样品 A 在 17° 以后几乎与独立散射强度重合, 表明衍射实验和数据校正是令人满意的。由于液体 d 值没有物理意义, 不能用 Bragg 方程描述, 在傅氏变换前对液体衍射曲线所透漏的结构信息进行描述是困难的。采用房春晖建议的液体衍射曲线黄金规则^[4]:

$$r_c = 0.618 \lambda / \sin \theta$$
 (7)

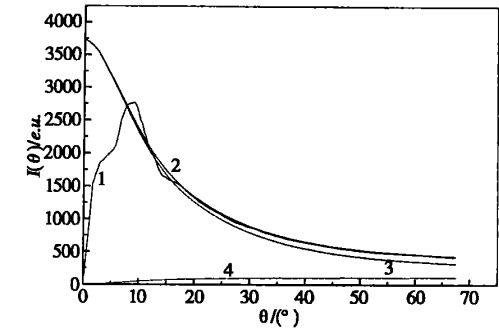


图 1 样品 A 标度到电子单位的实验衍射强度(曲线 1)、计算的相干散射强度(曲线 3)、不相干散射强度(曲线 4)和独立散射(曲线 2)之间的比较

Fig.1 Comparison of the diffraction intensity curves for sample A: (1) Experimental diffraction, scaled in electron unit; (2) Independent scattering; (3) Calculated coherent scattering; (4) Incoherent scattering

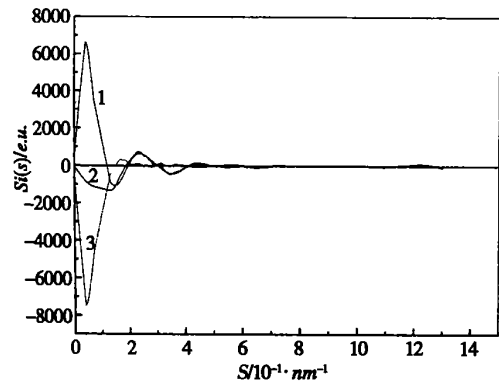


图 2 样品 A 实验(曲线 2)和计算(曲线 1)加权结构函数及其差值(曲线 3)的比较

Fig.2 Comparison of the weighted structural functions for sample A: (1) Calculated; (2) Experimental; (3) Difference between (1) and (2)

进行某些强峰的辨认。在样品 A 中 $\theta=6.8^\circ$ 的最强峰,对应的原子间距为 0.37 nm ,可解释为硫酸根硫原子与水之间的相互作用力。 $11\sim 13^\circ$ 的宽峰对应于硫酸根中氧原子间的相互作用力和氢键。 5° 处的峰对应的原子间距为 0.37 nm ,是八面体水合铯离子中反式水间的作用力。样品 B 与样品 A 相似。

3.2 液体结构函数曲线

虽然结构函数中包含了大量的结构信息,

但已有的文献中未对结构函数进行任何阐释。采用经验公式:

$$r = 0.618 \times 4 \pi / s \tag{8}$$

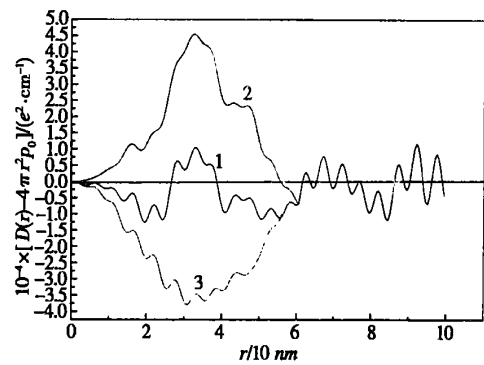


图 3 样品 A 实验(曲线 1)和模型计算 $D(r) - 4\pi r^2 \rho_0$ (曲线 2)及其差值曲线(曲线 3)的比较

Fig.3 Comparison of experimental (1), model calculated (2) $D(r) - 4\pi r^2 \rho_0$ and their difference (3) for sample A

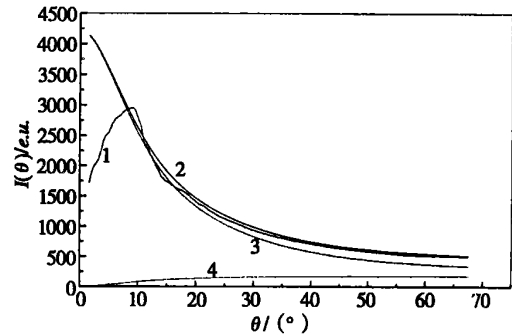


图 4 样品 B 标度到电子单位的实验衍射强度(曲线 1)、计算的相干散射强度(曲线 3)、不相干散射强度(曲线 4)和独立散射(曲线 2)之间的比较

Fig.4 Comparison of experimental diffraction intensity scaled in electron unit (1), independent scattering (2), calculated coherent scattering (3), and incoherent scattering (4) for sample B

对结构函数进行阐释。在放大的 $S \cdot i(s); s$ 曲线上,所有的峰都清晰可辨,如图 2 所示,位于 21 nm^{-1} 的主峰,对应的 0.37 nm 的 $S-\text{H}_2\text{O}$ 距离;位于 28 nm^{-1} 的峰,对应于 0.28 nm 的氢键中的 $\text{O}-\text{O}$ 间的作用力; 24 nm^{-1} 的峰与 32 nm 的六水合铯离子中的 $\text{Cs}-\text{O}$ 间的距离相对应;位于 31 nm^{-1} 峰,对应 0.25 nm 的硫酸根离子内 O_s-

Os 距离;位于 52 nm^{-1} 的峰对应于 15 nm 处的 S—Os 间的作用力;由于 H 原子散射能力很低,水分子内 O—H 相互作用又弱又宽,出现在 $65\sim 80\text{ nm}^{-1}$ 之间。图 5 与图 2 相似。

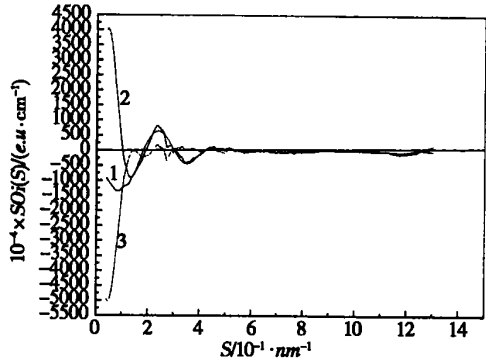


图 5 样品 B 实验(曲线 1)和计算(曲线 2)加权结构函数及其差值(曲线 3)的比较

Fig. 5 Comparison of experimental (1), model calculated (2) structural function and their difference (3) for sample B

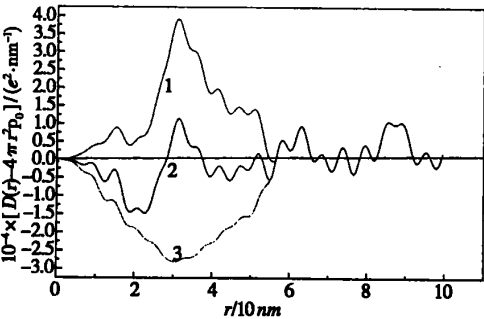


图 6 样品 B 实验(曲线 1)和模型计算 $D(r) - 4\pi r^2 \rho_0$ (曲线 2)及其差值曲线(曲线 3)的比较

Fig. 6 Comparison of experimental (1), model calculated (2) $D(r) - 4\pi r^2 \rho_0$ and their difference (3) for sample B

3.3 径向分布函数定性分析

从图 3 和图 6 可看出由于铯原子强的衍射作用,使径向分布函数的峰比实验衍射曲线和结构函数曲线其它电解质溶液的径向分布函数更加锋锐。在图 6 中 0.95 nm 的水分子内的 H—O 峰, 1.5 nm 的硫酸根内 S—Os 峰, 3.1 nm 处的水合铯离子第一配位层和 0.26 nm 硫酸根中 Os—Os 峰, 0.37 nm 处的 S—H₂O 峰是很容易确

定的。 0.278 nm 的氢键不明显。 5.1 nm 附近的水合铯离子第二配位层的峰与文献[8~9]吻合。根据我们所作的八面体模型, 6.05 nm 、 4.6 nm 和 4.15 nm 附近的峰应分别为八面体水合铯离子中顺式、反式水中 O—O 及八面体水合离子间的作用力。图 3 与图 6 相似。

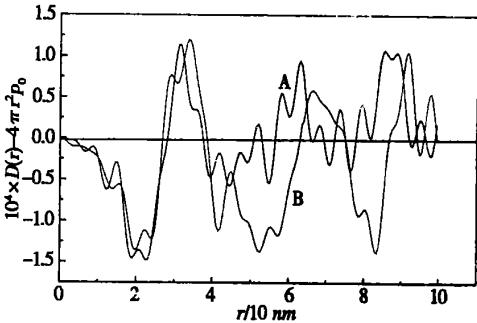


图 7 样品 A(曲线 A)和样品 B(曲线 B)的实验 $D(r) - 4\pi r^2 \rho_0$ 的比较

Fig. 7 Comparison between experimental $D(r) - 4\pi r^2 \rho_0$ curves for sample A and sample B

3.4 浓度对水合结构的影响

图 7 给出样品 A 和样品 B 径向分布函数比较。从图可看出,总体上两峰是比较相似的。在 $r < 0.40\text{ nm}$ 范围内两样品的峰数、峰值、峰高及峰形基本吻合,而 0.40 nm 以后短程有序作用减弱,长程无序作用逐渐增强,两峰出现了较大的差异。 0.15 nm 的硫酸根离子内 S—Os 峰,随浓度增加而稍微降低,峰面积变化较小,表明硫酸根离子四面体发生变形。最高峰 3.1 nm 附近的 Cs—O(H₂O)峰随浓度增加向右位移,距离增大,是由于浓度增大,原子离子间排斥力增强的缘故。在 0.28 nm 附近的峰随浓度增加向左位移可能是八面体水合铯离子间结合力减弱造成的。同样原因使 4.0 nm 以后的各峰普遍向右位移。

3.5 模型的定量计算

为了获得比 $I(s)$, $i(s)$ 和 $D(r)$ 直接推断更为详尽的结构信息,进行了模型结构函数的计算。由 $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}^{[3]}$, $\text{Cs}_2\text{SO}_4 \cdot \text{XH}_2\text{O}$ ($X=6, 8$)^[3,8~10] 晶体原子坐标、晶胞参数和空间群计算

的原子间距, 作为几何模型中原子核间距的初值与实验数据对照进行计算。如图所示, 图 2 和图 5 分别在 20 nm⁻¹ 和 30 nm⁻¹ 以后模型计算加权结构函数和实验结构参数几乎重合, 其差值曲线在 0.0 e·nm⁻¹ 上下震荡。由图 3 和图 6

可见, 由方程(4)模型计算和实验径向分别函数形状一致, 每个峰都有很好的对应关系, 表明模型计算与实验值吻合的很好。图中差值曲线呈现圆弧底状, 是由于没有计算表征长程相互作用的连续电子分别贡献项引起的。

表 2 由模型计算的结构参数
Table 2 Structural parameters calculated from the geometrical model

相互作用	样品 A			样品 B		
	距离/nm	温度因子 /10 ² nm ²	配位数	距离/nm	温度因子 /10 ² nm ²	配位数
H—O	0.098	0.001	2.0	0.095	0.0083	2.0
S—Os	0.152	0.001	4.0	0.15	0.001	4.0
Os—Os	0.248	0.6	6.0	0.26	0.0018	6.0
Cs—H ₂ O(1)	0.325	0.05	6.0	0.31	0.045	6.0
H—bonding	0.274	0.001	2.0	0.278	0.5	2.0
Cs—O(ii)	0.535	0.88	12	0.51	0.001	12.0
Trans—O—O	0.63	0.001	3.0	0.605	0.001	3.0
S—W	0.374	0.001	8.0	0.37	0.001	8.0
Cis—O—O	0.47	0.001	12.0	0.46	0.001	12.0
Wcs—Wcs	0.431	0.001	6.0	0.415	0.001	8.0

模型计算研究表明, 样品 B Cs—H₂O 间距离为0.31 nm, 配位数为 6.0。第一配位层结构信息与铯盐 X 射线衍射、铯离子计算机模拟和从头计算^[3, 8~10] 研究结果相吻合。铯离子与第二配位层水分子氧原子的距离为0.51 nm, 配位数为 12, 其距离与文献报道对比, 吻合很好。硫酸根离子内 S—Os 距离为0.15 nm, 配位数为 4。Os—Os 距离为0.26 nm, 证实硫酸根离子的四面体构型, 相互作用数为 6。S—H₂O 距离为0.37 nm, 配位数为 8.0, 这一结果与硫酸盐水溶液的 X 射线衍射^[3, 11~13] S—H₂O 距离和配位数相吻合, 与 MD 模拟^[14] 获得的 S—H₂O 距离一致, 但配位数相差很大。水分子中 O—H 间距为0.095 nm, 配位数为 2, 这早已为无机化学价键理论所证实。在样品 B 中0.278 nm处氢键的峰为0.31 nm处的 Cs—H₂O 峰所遮盖, 形成宽峰, 配位数为 2。铯离子水合八面体中反式水 O—O 间距和顺式水 O—O 间距分别为0.605 nm和0.46 nm, 配位数分别为 3 和 12。样品 A 与样品 B 相似。模型计算结果列于表 2 中。

3.6 结 果

本文研究表明, 硫酸铯溶液中八面体水合铯离子和八配位水合硫酸根离子占优势。浓度对配位数基本没影响, 但对原子核间距有影响, 随着浓度的增大, 峰的位置向右位移。由于铯离子具有较大的半径, 在这两种溶液中不存在接触离子对和溶剂共享离子对。

参考文献:

[1] 房春晖. 一个预测盐湖卤水密度的新的理论模型[J]. 盐湖研究, 1990, (2): 15—20.
[2] J. P. Riley, R. Chester. Chemical Oceanography [M]. London: Academic Press Inc, 1983.
[3] 房春晖. 过饱和 MgSO₄ 溶液结构的 X 射线衍射研究[J]. 化学学报, 2004, 62(3), 268—273.
[4] 房春晖, 房燕, 王鲁英, 等. 用 0—2θ 型粉末衍射仪精确测定溶液结构的新尝试[J]. 化学学报, 1997, (57): 80—86.
[5] Ibers, J. A., Hamilton, W. C. International Tables for X-ray Crystallography [M]. Birmingham: Kynoch Press, 1974.
[6] Cromer, D. T. Compton scattering factors for aspherical free atoms[J]. J. Chem. Phys. 1969, (50): 4857.
[7] Cromer D. T., Mann, J. B. Compton Scattering Factors for Spherically Symmetric Free Atoms [J]. J. Chem. Phys. 1967,

(47);1892.

[8] Heinzinger K., Vogel P. C. Z. Amolecular dynamics study of aqueous solution. III. A comparison of Selected alkali halides [J]. Natureforsch, 1976, (A31); 463.

[9] Szász, Gy. I., Heinzinger, K. Z. A molecular dynamics study of the translational and rotational motions in an aqueous LiI solution[J]. Natureforsch. 1983, (A38); 214.

[10] Bertagnolli H., Weidner J. U., Zimmermann H. W. Röntgenstrukturuntersuchungen wäßriger Caesiumfluorid - Lösungen. Ber. Bunsenges [J]. Phys. Chem., 1974, (78); 2.

[11] Caminiti R. An X-ray diffraction study on the interactions $\text{SO}_4^{2-}-\text{H}_2\text{O}$ in the presence of nickel and magnesium ions [J]. Chem. Phys. Lett. 1982, (88); 103.

[12] 房春晖, 马培华, 房艳, 等. $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot 20\text{H}_2\text{O}$ 溶液结构的 X 射线衍射研究[J]. 化学学报, 2000, 58.

[13] Caminiti R. On nickel-Sulphate contacts and $\text{SO}_4^{2-}-\text{H}_2\text{O}$ interactions in aqueous solutions [J]. J. Chem. Phys., 1986, 84; 3336.

[14] Cannon W. R., Pettitt B. M., Mccammon J. A. Sulfate anion in water: model structural [J]. J. Phys. Chem., 1994, 98; 6225.

A Synchrotron Radiation Study of the Structure
of Cs_2SO_4 Solutions

LIN Lian-jun^{1,2}, FANG Chun-hui¹, FANG Yan¹, QIN Xu-feng^{1,2}

(1. Qinghai Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Sciences, Xining 810008, China;
2. Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China)

Abstract;The hydration structure of Cs_2SO_4 solutions has been investigated by synchrotron radiation with the Beijing Synchrotron Radiation Facility (BSRF) at 298 K. Calculations of the structural model shows that the dominant species in the solutions are hexaaquo-cesium and octaaquo-sulfate ions and the hydration structure of the aqueous solutions of cesium sulfate has been revealed. Effects of concentration on the hydration structure of the ions are also discussed. In addition, no ion pairs have been found in such solutions.

Key words;Solution structure; Supersaturated solution; Cs_2SO_4 ; Synchrotron radiation

《盐湖研究》合订本征订启事

《盐湖研究》是原国家科委批准的学术类自然科学期刊,由中国科学院青海盐湖研究所主办,科学出版社出版,1993 年创刊并在国内外公开发行。《盐湖研究》自公开发行以来,深受广大读者的厚爱,为了便于我刊读者和文献情报服务单位系统收藏,编辑部已完成 2000 年—2003 年《盐湖研究》的合订本装订工作。合订本共计 3 册,每册仅收取工本费 90 元。数量有限,欲购者请与《盐湖研究》编辑部联系,联系电话:0971—6301683。