

电解质水溶液的结构*

房春晖

(中国科学院青海盐湖研究所, 西宁 810008)

摘 要 本文叙述了盐湖中主要离子 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 和纯水的结构,介绍了主要研究方法 X 射线衍射,分析了溶液结构研究历史和现状,对溶液结构研究的未来进行了展望。

关键词 液体结构 X 射线衍射 电解质溶液

1 溶液结构研究的意义

水是地球表面上数量最多的化合物之一。地球表面三分之二被海洋——巨大的电解质溶液包围着。海洋、江河和湖沼,影响着人类赖以生存的水圈平衡。盐湖作为最浓、组分最多的电解质溶液,其结构的研究,是一个具有特殊意义的研究领域。电解质水溶液结构的研究,是现代化学研究的前沿研究领域之一。水溶液的结构研究具有以下几个基本特征:一是先进性;二是前所未有的困难性;三是竞争性。近十多年来,电解质水溶液结构的研究取得了长足的进步,使溶液化学的研究充满了新的生机和希望。

离子水溶液,既不同于离子晶体结构那样有序和对称,也不象离子玻璃体那样固定不动。离子溶液中,离子周围溶剂分子按一定的数目和一定的取向接近离子,人们称之为“溶剂化离子”或“水合离子”。在第一水合层,水合离子往往是短程有序的。由于第一水合层配位体具有一定的水合数和取向,第二配位层部分配位体也处于有序排列,而另一部分由于中心离子的引力减弱而降低了有序程度。溶液结构的直接测量,可以给出短程有序的第一、二配位层的详细信息,如分子内的键长、键角和立体构型,溶剂化离子、溶剂分离离子对和接触离子对的离子与离子、离子与溶剂、溶剂与溶剂之间距离、角度和配位数。这里,对水分子与金属离子形成配位键,可用键长、键角和配位数叙述;相反,宜用原子核间距或最近相邻原子间距离、角度和最近相邻原子数或频率因子以及水合数叙述。这样,溶液结构的详细图象(静态)被展示出来。在整个溶液化学研究中,现代溶液热力学、动力学、动态学及光谱学研究,都涉及到溶液的结构信息。

1.1 在溶液理论研究中的中心地位

溶液理论模型大致可分为两类,一类为晶格模型;另一类是径向分布函数模型。前者首先假设一个简单模型,由此建立配分函数,再利用统计力学求出平衡态的热力学性质。后者是从统计力学出发,先建立径向分布函数,然后由径向分布函数求算平衡热力学性质和反推其结构。由此看来,溶液结构是发展溶液理论的实验基础,也是预测热力学性质的理论基础^[1]。

由溶液性质反推溶液结构,取决于实验方法和基本假设。在 1930—1975 年期间,用数十种不同的物理方法测定水合数,常常存在惊人的差别^[2]。有时,甚至在使用相同方法的不同研究者测定结果之间也有显著的差异。如钠离子的水合数,从 1 到 71 的几十种不同数值。同一物理

* 中国科学院“九·五”预研课题,国家自然科学基金资助项目。

量,差异如此之大^[3].显然,这可能是在基本假设或理论模型上存在严重的矛盾,或者实验测定的物理量根本不是水合数.

1.2 溶液结构参数在热力学量中的某些应用

溶剂化热力学量紧紧地与溶液中离子大小有关.在 Born 方程中,溶剂化标准摩尔自由能跟离子大小(即半径)有关.离子被认为是带点电荷的球体,溶剂是介电连续的.

$$\Delta G_{\text{sol}}^0 = - (N_{\text{av}} e^2 / 8\pi D_0) (1 - 1/D) Z^2 / R_{\text{ion}} \quad (1)$$

这里, N_{av} 是 Avogadro 常数; e 是单位电荷; D_0 是真空介电常数; D 是溶剂相对介电常数; Z 是离子的电荷; R_{ion} 为离子半径. 方程(1)优点是表达对热力学函数的静电贡献与溶剂性质的关系. 其它热力学性质包括溶剂化熵、焓、热容量、压缩系数等,都与溶液结构关系密切.

Pitzer 电解质溶液理论,与径向分布函数表示的渗透压统计力学公式有着密切的联系. 径向分布函数的物理意义是:离开某一固定离子一定距离时,找到同一离子或另一离子(或原子)的几率. 而扩展的 Debye-Hückel 极限定律,用相反电荷离子的最近距离 a ,表达溶液的最简单结构

$$\text{Log} \gamma_{\pm} = - A I^{1/2} / (1 + B a I^{1/2}) \quad (2)$$

这里, A 和 B 是与温度和溶剂的介电常数等有关的参数. 参数 a 恰好是相反电荷离子半径之和. 由于篇幅所限,这里仅提及结构参数的应用,不作详尽的叙述.

1.3 结构参数在动力学和迁移性质中的应用

配合物形成的速率常数被描述为外球配合物形成平衡常数与内球中溶剂分子被配位体取代的速率常数之积

$$k = 4\pi N_{\text{av}} v (D_+ D_-) / [\exp(av) - 1] \quad (3)$$

上式中, D 是指定离子的扩散系数, $v = |Z_+ Z_-| (e^2 / 4\pi D_0 D K_B T)$. 另外, a 仍然是阳离子和配位体之间距离.

离子在溶液中的运动速率,也与离子大小有关. Stokes 定律表达如下:

$$u_{\text{ion}}^0 = \frac{1}{6} \pi \eta_0 R_{\text{st}} \quad (4)$$

u_{ion}^0 是离子的淌度, η_0 溶剂的粘度. Stokes 半径 R_{st} 既不是离子的半径,也不是溶剂化离子的半径. 但 R_{st} 与离子半径有密切的关系,是溶液中运动离子的“半径”.

1.4 溶液结构与光谱学量的关系

溶液结构与许多光谱学量:如 IR、Raman、紫外光谱等,有着极为密切的关系. 水质子的 NMR 信号,化学位移与浓度和离子的本性有关. 在极稀条件下,每单位浓度的极限化学位移 ($\delta\delta/dc$) 与具有加和性的离子贡献密切相关,这样可阐述发生在溶液中的相互作用. 对每一个离子,补偿负化学位移和正化学位移被计算. 前者是由于离子的静电场而产生,与离子半径的倒数成正比. 后者是由于溶剂中氢键的破坏产生,与离子的体积,即半径的三次方成正比.

2 溶液结构的研究方法简介

研究溶液结构的方法有两大类,一是结构的直接测量,即衍射方法;另一类是由计算机模拟的方法,获得溶液的动态结构. 以下重点阐述 X 射线衍射法,并对各种方法加以对比研究.

2.1 X 射线衍射

在 X 射线衍射实验中,直接观察到的是入射 X 射线光束在散射角 2θ 的散射强度 $I(2\theta)$. 目前,世界上通用仪器是 $\theta-\theta$ 衍射仪. 最先进的测量溶液结构的实验室仪器是日本理学生产的带影像板的四轴衍射仪(即五圆衍射仪)和 Phillips 公司陶瓷 X 射线管衍射仪.

液体结构研究对仪器的要求比较苛刻. 首先是 X 射线源的稳定性必须在 1% 以下, 而持续时间至少在 3 小时以上; 波长必须选择 $\text{Mo K}\alpha$ 0.07107nm, 以保证有足够的散射能力, 并能获得较大散射向量范围, 对信噪比、分辨率等也有特殊的要求, 温度对氢键是非常敏感的, 有必要在恒温下测量. 统计误差必须保证在 1% 以内. 在入射侧或衍射侧安装平面或弯曲晶体单色器. 对直接测量的衍射强度, 进行背景校正、吸收校正、极化校正、不相干散射校正, 并标度到 (Normalize) 电子单位. 衍射数据的扣除和校正, 也能引起很大的误差. 从标度衍射强度 $I(s)$ 减去溶液中所有原子的独立散射因子, 计算出溶液结构灵敏函数 $i(s)$, 也称为折合强度 (Reduced Intensity)

$$i(s) = I(s) - \sum X_p f_p^2(s) - \sum \text{del}_p(s) \cdot I_p^{\text{inc}}(s) \quad (5)$$

这里, x_p 是中心原子周围计量体积 V 内 p 种原子的数目, $f_p(s)$ 是原子的相干散射因子. s 为散射向量, 也有人称为“x 射线辐射波数”.

$$s = 4\pi \sin\theta / \lambda \quad (6)$$

λ 为 $\text{Mo K}\alpha$ 辐射波长, 2θ 为散射角, $\text{del}(s)$ 是到达计数器不相干散射的分数, $I_p^{\text{inc}}(s)$ 是原子 p 的不相干散射.

应用 Fourier 变换, 计算径向分布函数 (RDF)

$$D(r) = 4\pi r \rho_0 + 2r/\pi \int_0^{\text{Max}} s \cdot i(s) \cdot M(s) \cdot \sin(sr) \cdot ds \quad (7)$$

ρ_0 是计量体积中平均电子密度, $M(s)$ 是修正函数

$$M(s) = [\sum X_p f_p^2(0) / \sum X_p f_p^2(s)] \cdot \exp(-k_s s) \quad (8)$$

k_s 为锐化因子. RDF 曲线上的乱真峰, 必须除去.

在假定的结构模型的基础上, 计算理论结构函数

$$i_{\text{Calc}}(s) = \sum \sum X_p n_{pq} f_p f_q \cdot \sin(sr_{pq}) / sr_{pq} \cdot \exp(-b_{pq}s^2) - \sum \sum X_p n_{pq} f_p(s) f_q(s) \cdot 4\pi R_p^3 / V \cdot [\sin(r_p s) - R_p s \cos(R_p s)] / (R_p s)^3 \cdot \exp(-B_p s^2) \quad (9)$$

用液体结构精细化方法, 求出 r_{pq} 、 n_{pq} 、 b_{pq} 、 R_p 和 B_p 等结构参数. 如果计算的 $i_{\text{Calc}}(s)$ 与实验的 $i(s)$ 曲线完全重合, 计算的 $D(r)$ 和实验曲线重合, 则选取的结构模型是符合实际的.

精细化的结构参数如下:

(1) 分子内原子与原子的距离, 温度系数和最近相邻原子数 (如 H_2O 分子、 SO_4^{2-} 多原子离子), 再由原子间距和配位几何学求键角. 如 SO_4^{2-} 中 $\text{S}-\text{O}$ 相互作用: $r_{\text{S}-\text{O}} = 0.150\text{nm}$, $n = 4$; $\text{O}-\text{O}$ 相互作用: $r_{\text{O}-\text{O}} = 0.227\text{nm}$, $n = 6$.

(2) 第一配位层中心离子与配位体的相互作用; 配位体与配位体的相互作用; 必要时, 须考虑顺式或反式相互作用.

(3) 第一配位层的配位体与第二配位层配位体相互作用, 中心离子与第二配位层的配位体的相互作用.

(4) 如果存在溶剂分离离子对, 须考虑中心离子与处于第二层相反电荷离子, 第一层配位体与相反离子的相互作用.

(5) 对接触离子对, 须考虑阴阳离子之间, 阳离子与阴离子的第一层配位体, 阴离子与阳离子第一层配位体的相互作用.

(6) 对接触离子簇, 考虑的因素更为复杂.

2.2 中子衍射

中子衍射已经被成功地应用在水溶液结构的直接测量中. 原理上, X 射线衍射法测量原子

中电子层的 X 射线散射,而中子衍射则测量原子核中被散射的中子. X 射线和中子衍射相比较,最主要的差别是相干散射因子与辐射波数 s 、散射原子的原子序数 Z 、原子质量数 A 之间的不同关系. 在 X 射线衍射中,原子散射因子随 s 增大而单调下降;对中子衍射,则不然. 中子衍射强度,对原子 A 和 Z 是非常敏感的. 如 ^1H 散射因子为 -0.372 , ^2H 为 0.667 . 可见中子衍射对水分子中氢原子的相对位置及其在空间的取向是极为敏感的. 与 X 射线衍射结果比较,中子衍射结果,增加了 $\text{H}-\text{H}$ 、 $\text{H}-\text{O}$ 、 $\text{H}-\text{C}$ 、 $\text{H}-\text{A}$ 四项相互作用(C 表示阳离子, A 阴离子). 但中子衍射仪造价高,实验条件复杂.

2.3 EXAFS 测量及其他方法

扩展 X 射线吸收精细结构(EXAFS)可探测离子附近的结构信息,但由于该法被限制到原子的周围环境,因此不能给出更长距离的结构信息. 另外,与 EXAFS 相近的 XAFS 和 X 射线吸收近边散射(XANES)技术,反常 X 射线散射(AXS)技术,也被用于溶液结构直接测量,但文献报道并不多,评论文章中的评价褒贬不一. 电子衍射也可用于溶液结构的测量,但没有特殊的优点. 光散射法,由于散射强度太低,并未受到广泛的重视.

2.4 计算机模拟法

自七十年代以来,计算机模拟已成为计算溶液热力学诸性质,不可逆热力学诸性质和溶液结构的强有力研究方法. 这种方法一般是由输入体系中不同种类质点数目、体系的体积、温度或压力、体系总能量、构造径向分布函数等来实现的. 该方法成功与否取决于选择粒子间的相互作用力. 若预测的热力学性质是令人满意的,则预测的结构也同样令人满意. 从 86 年以来,该法文献报道增加,并且直接与 X 射线以及中子衍射结果加以比较. 用衍射结果检验计算机模拟结果,可以避免模拟结果的任意性. 但对计算机模拟,仍有人认为该法不确定性太大.

上面分别介绍了各种溶液结构的研究方法,表 1 汇总了离子水合过程的一些研究方法.

表 1 研究离子水合过程的方法

No.	方法	测量的范围	测量的方式
1	X 射线衍射	第一水合层, 第二水合层	直接
2	中子衍射	第一水合层, 第二水合层	直接
3	XAFS, EXAFS	第一水合层	直接
4	XANES	第一水合层	直接
5	AXS	第一水合层	直接
6	NMR 峰面积比	初级水合	直接
7	NMR 化学位移	初级水合 二级水合	直接 间接
8	NMR 线宽度	没有严格定义的水合	间接
9	Raman 或 IR 峰	初级水合	直接
10	可见 UV 光谱	初级水合	直接
11	水化摩尔熵	初级水合, 二级水合	间接
12	压缩系数	初级水合	间接
13	活度系数	初级水合	间接
14	迁移数	初级水合	间接
15	离子淌度	初级水合	间接

3 盐湖中有关离子的溶液结构

3.1 纯水结构^[9]

Bartlett 从 ab Initio 计算导出气相中水分子的平衡键长 0.09570nm, 键角 104.59°. 而 X 射线和中子衍射给出的 O—H 键长和 H—O—H 键角分别为 0.09572nm 和 104.52°. 对液态水结构的研究, 目前还存在争议. 如 Thiessen 报道的 O—H 为 0.0966nm, H—H 0.1510nm, H—O—H 102.8°; Soper 报道的 O—H 为 0.098nm, H—H 0.156nm, H—O—H 105.48°. 通过大量研究, 证明 Soper 的结果较为可靠, 特别接近浓溶液中水分子结构. Coronaiu 计算获得了 242—361K 的液态水分子的几何结构, O—H 为 0.09800—0.09756nm, H—H 为 0.15097—0.15088nm, H—O—H 100—101.4°, 即 O—H 键长增大, 键角变小.

对液态水分子间相互作用 X 射线研究指出, 在熔点 O—O 距离为 0.277nm; 4℃ 时, O—O 为 0.284nm; 200℃ 时, O—O 为 0.294nm. 随着温度的升高, 氢键具有明显变弱趋势, 氢键数目变小. 这一结论, 从低温玻璃态水到近临界水的 X 射线或中子衍射结果, 反复得到证实. 在 4—200℃ 范围内, 水分子配位数从 4 到 4.9 变化. 表明液态水是以四面体配位, 一个水分子占据立方体的中心, 四个水分子和四个空位交替占据立方体的八个顶点. 四个水分子中, 两个水分子中氢与中心水分子上的孤对电子形成氢键, 而另外两个水分子上的孤对电子与中心水分子上氢形成氢键. 除四位体占优势外, 还存在单体水分子、二聚体、三聚体、四聚体、六聚体、七聚体和八聚体. 水中氢键的结合和断裂, 是瞬间完成的, 被人们称为“闪烁分子簇”(Flickering Cluster). MD 和 MC 计算机模拟, 给出了上述多聚体的相对含量, 但可靠性往往取决于水结构理论模型.

应该指出, 对液态水的结构理论的研究, 众说纷纭, 各执己见. 黄子卿在总结 1980 年以前的水结构理论时指出, 没有一个是全对的, 也没有一个是全错的. 按照“理论进展的最后形式往往是数学公式”的观点来看, 水结构理论问题未得到彻底解决.

3.2 水合阳离子的结构

前文我们叙述了水的四面体结构. 如果我们用 Na^+ 取代四面体中心水分子, 引起周围水分子的重排, 由于 Na^+ 是带电荷的球形离子, 所有四个水分子的一个孤电子对与 Na^+ 以静电引力接近, 第一位层的水分子的排列是有序的. 第一配位层有序结构, 使第二层水分子的取向趋于有序化. 因此, 用衍射方法可以精确测定其结构. 本文仅选用常温常压下, 与盐湖有关的离子作为叙述重点. 表 2—7 列出一些水合阳离子的结构参数.

3.2.1 H_3O^+ 离子

对 HCl 、 DBr 、 H_2SO_4 、 HClO_4 等水溶液大浓度范围的研究表明, 在 H_3O^+ 中心 O 原子与最近相邻水分子的 O 原子之间距离为 0.275nm, 水合数为 4. 对不太合理的结果, 表 2 中未列出. 其中三个最近相邻水分子的核间距为 0.244nm, 而较远的一个为 0.290nm. 即三个水分子的氧原子与水合 H_3O^+ 的三个氢原子接近, 另外一个水分子的氢原子接近水合 H_3O^+ 的孤对电子, 形成四面体结构. 与纯水结构比较, H^+ 的引入, 使水四面体结构中心水分子变为水合 H_3O^+ , 其中一个配位水分子改变了取向. 这种结构上的相似性, 对于阐述几乎所有无机酸在水中的溶解度接近 100%, 很有意义.

3.2.2 Li^+ 离子

对锂盐的水溶液结构, 特别是对 LiCl 水溶液进行了大量的研究. 但研究的结果存在较大的分歧(见表 3), 即 Li—O 距离为 0.190—0.220nm, 而水合数为 4—8, 理论配位数为 4. 较多的报道为 6. 新近的研究表明, 由于 $\text{Li}^+—\text{O}$ 相互作用所对应的峰是很小的, Li^+ 对 X 射线较低的

散射能力, $\text{Li}^+ - \text{O}$ 距离仍然不能精确测定. $\text{H}_2\text{O} - \text{OH}_2$ 间距为 0.280nm, 随着温度的升高, 水合数减少. Li^+ 离子与第二水化层的水分子的距离为 0.337—0.351nm, 均随温度升高而增大. 溶剂分离离子对的距离为 0.475nm, 配位数 2. 用 X 射线衍射、中子衍射、MD 和 MC 等方法对较稀的溶液进行研究, $\text{Li}^+ - \text{O}$ 距离被确定为 0.20nm, 而水合数为 4 是合理的. 由此看来, LiCl 水溶液在结构上与纯水类似.

表 2 水合 H_3O^+ 离子的结构参数

电解质	水/盐 摩尔比	$r_{\text{M}-\text{O}(\text{I})}$ 单位 nm	$n_{\text{M}-\text{O}(\text{I})}$	$r_{\text{M}-\text{O}(\text{II})}$ 单位 nm	$n_{\text{M}-\text{O}(\text{II})}$	方法	文献
HCl	4—96	0.252	4			X, N	[10]
HClO_4		0.275				X	[11]
HClO_4	38.5	0.276	4			X	[12]
H_2SO_4	30.5	0.275	4			X	[13]
HCl	4.5	0.244(0.290)	3(1)			X	[14]
DCL, DBr	54.9, 51	0.288	4			N	[15]
HNO_3	25	0.276	4			X	[16]

下标 I 表示第一配位层, II 表示第二配位层, r 表示金属离子 M 与配位水分子的氧原子 O 核间距, n 是最近相邻原子数.

表 3 水合 Li^+ 离子的结构参数

电解质	水/盐 摩尔比	$r_{\text{M}-\text{O}(\text{I})}$ 单位 nm	$n_{\text{M}-\text{O}(\text{I})}$	$r_{\text{M}-\text{O}(\text{II})}$ 单位 nm	$n_{\text{M}-\text{O}(\text{II})}$	方法	文献
Li^+	10	0.19—0.20	4.0			Theory	[17]
Li^+	200	0.195	4.0			MC	[18]
Li^+	64	0.190				MC	[19]
Li^+	215	0.210	6			MC	[20]
Li^+	64	0.204	6.0			MD	[21]
Li^+	64—125	0.198	5.3			MD	[22]
Li^+	215	0.213	6			MD	[23]
LiCl	5.6—15.6	0.195	3.3—5.3			N	[24]
LiCl	13.9—27.8	0.208—0.217	4			X	[25]
LiCl	54.3	0.190	4			X	[26]
LiCl	3—8.2	0.195—0.225	4			X, N	[27]
LiCl	4.4—24.8	0.210	4			X	[28]
LiF	50	0.200	4			MC	[29]
LiF	100	0.200	5			MC	[30]
LiF	31	0.200	<3			MC	[31]
LiI	25	0.210	7.3			MD	[32]
LiI	25	0.213	6.1			MD	[33]
LiI	25	0.213	6.1			MD	[34]
LiI	100	0.213	6.0			MD	[35]
LiI	25	0.212	6.1			MD	[36]
LiI	25	0.210	6.0	0.441	12	X, MD	[37]
LiBr	8.4—25	0.215—0.225	4			X	[38]
LiBr	31.7	0.194	4.5			N	[39]

3.2.3 Na^+ 离子

Na^+ 和 K^+ 离子一样, 是溶液结构研究热点问题之一, 不仅研究范围宽, 而且研究的方法较

多. 在室温下,许多研究获得了一致的结果(见表 4), $\text{Na}^+-\text{O}(\text{H}_2\text{O})$ 距离为 0. 235nm. 但水合数的报道存在分歧,即 4、6、7 或 8. 研究表明,浓度对 Na^+-O 距离无影响. Na^+ 与第二水合层的距离为 0. 520nm,配位数为 12 左右. 第一配位层的水分子上氧原子与第二配位层的水分子上氧原子的距离为0. 270—0. 280nm,配位数为 2.

表 4 水合 Na^+ 离子的结构参数

电解质	水/盐 摩尔比	$r_{\text{M}-\text{O}(\text{I})}$ 单位 nm	$n_{\text{M}-\text{O}(\text{I})}$	$r_{\text{M}-\text{O}(\text{II})}$ 单位 nm	$n_{\text{M}-\text{O}(\text{II})}$	方法	文献
Na^+	10	0. 230—0. 240	5—6			Cluster	[17]
Na^+	200	0. 233	5. 4			MC	[18]
Na^+	64	0. 230				MC	[19]
Na^+	200	0. 240				MC	[40]
Na^+	215	0. 235	6			MC	[20]
Na^+	64,125	0. 229	6. 0			MD	[22]
Na^+	79	0. 224	6. 0			MD	[41]
Na^+	215	0. 237	6. 0			MC	[23]
Na^+	125	0. 233	6. 0			MC	[42]
Na^+	64	0. 235	6. 2			MD	[21]
NaCl	25	0. 231	6. 6			MD	[32]
NaCl	100	0. 232	7. 3			MD	[43]
NaCl	25	0. 236	6. 0			MD	[44]
NaCl	25	0. 230	5. 9			MD	[45]
NaCl	100	0. 230	6. 0			MC	[46]
NaCl	25	0. 230	5. 8			MD	[47]
NaCl	7. 9—100	0. 231—0. 230	6. 1—4. 9			MC	[48]
NaClO_4	25	0. 236	6. 5			MD	[49]
NaCl	54. 3	0. 250	8			N	[50]
NaCl	13. 9,27. 8	0. 242	4			X	[25]
NaI	7	0. 240	4			X	[24]
NaNO_3	6. 1—9. 3	0. 244—0. 248	6			X	[51]

3. 2. 4 K^+ 离子

由于 K^+-O 核间距非常接近 $\text{O}_2\text{H}-\text{O}_2\text{H}$ 距离,用直接衍射方法测量 K^+-O 核间距是困难的. 因此,由假定水结构来确定钾离子的水合数,是不太可靠的. 表 5 表明,对 K^+-O 距离,许多研究报道 K^+-O 为 0. 279nm,水合数为 6 或 8. 研究表明,钾离子与第二配位层的水分子上氧原子距离为0. 460—0. 590nm,配位数为12—17. 浓度对 K^+-O 距离无影响,却影响 K^+ 的水合数.

3. 2. 5 Mg^{2+} 离子

Mg^{2+} 是阳离子中研究得最好的元素. 大多数研究表明(见表 6), $\text{Mg}^{2+}-\text{O}$ 距离为 0. 209nm,配位数为 6. 但也有人报道,配位数为 8. 在室温下, Mg^{2+} 的配位数和键长并不随浓度而变化. 这与其结晶 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{MgSO}_4 \cdot 7(6)\text{H}_2\text{O}$ 具有很好的对应关系. 但 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 溶液,没有这种对应关系. 大多数研究报道的镁离子与第二水合层水分子上氧原子的距离为 0. 420nm,配位数为 12. 第一配位层的水分子上氧原子与第二配位层的水分子上氧原子距离为0. 271nm—0. 285nm,配位数为 2.

表 5 水合 K^+ 离子的结构参数

电解质	水/盐 摩尔比	$r_{M-O(I)}$ 单位 nm	$n_{M-O(I)}$	$r_{M-O(II)}$ 单位 nm	$n_{M-O(II)}$	方法	文献
K^+	10	0.285	5—7			Cluster	[17]
K^+	200	0.283	6.8			MC	[18]
K^+	64	0.280				MC	[19]
K^+	200	0.265				MC	[40]
K^+	215	0.271	6.3			MC	[20]
K^+	64,125	0.276	7.5			MD	[22]
K^+	79	0.276	7.0			MD	[41]
K^+	215	0.286	6.6			MC	[23]
K^+	64	0.286	7.6			MD	[21]
KCl	25	0.280	7.8			MD	[52]
KOH	27.5—15.7	0.287—0.292	4			X	[53]
KOH	3.2	0.292	4or6			X	[54]
KOH	38.8	0.270	6			X	[55]
KF	13.3	0.295	5.3			X	[56]
KCl	38.8	0.270	6			X	[55]
KCl	10.1	0.292	4			X	[53]
KCl	53.7	0.270	8			N	[50]
KCl	13.9—27.8	0.280	6			X	[25]
KCl	12.5	0.260				N	[57]
KI	108.4—19.5	0.290	3.2, 2.2			X	[58]

表 6 水合 Mg^{2+} 离子的结构参数

电解质	水/盐 摩尔比	$r_{M-O(I)}$ 单位 nm	$n_{M-O(I)}$	$r_{M-O(II)}$ 单位 nm	$n_{M-O(II)}$	方法	文献
Mg^{2+}	55	0.206	6			X	[59]
$MgCl_2$	25	0.200	6			X	[60]
$MgCl_2$	9.8—13	0.210	7.9—8.1			X	[61]
$MgCl_2$	27—55.5	0.210—0.212	6			X	[62]
$MgCl_2$	11.5	0.211	6			X	[63]
$MgCl_2$	50	0.212	6	0.410	12	X, MD	[64]
$Mg(NO_3)_2$	10.8	0.211	6	0.420	12	X	[65]
$Mg(ClO_4)_2$	18	0.212	6	0.420	12	X	[66]
$MgSO_4$	20.5	0.209	6	0.421	12	X	[67]
$Mg(BF_4)_2$	14	0.215	6			X	[68]

3.2.6 Ca^{2+} 离子

对 Ca^{2+} —O 距离研究获得一致的结果(见表 7), Ca^{2+} —O 为 0.242nm. 对水合数的研究, 报道不尽一致. 大多数研究表明, 水合数为 6, 少数研究指出水合数为 5.5—10. 这可能与浓度存在某种关系. 对 $Ca(NO_3)_2$ 浓溶液的研究表明, 配位数为 8 或 9, 不过配位体除了水分子, 还有 NO_3^- 中的 O 原子. Ca^{2+} 与第二配位层的水分子上氧原子距离为 0.454nm, 比 Mg^{2+} 和 Be^{2+} 都大; 而配位数为 6 左右, 比 Mg^{2+} 和 Be^{2+} 12 都小; 第一配位层的水分子上氧原子与第二配位层的水分子上氧原子距离为 0.291—0.294nm, 又比 Mg^{2+} 和 Be^{2+} 都大.

表 7 水合 Ca^{2+} 离子的结构参数

电解质	水/盐 摩尔比	$r_{\text{M-O(I)}}$ 单位 nm	$n_{\text{M-O(I)}}$	$r_{\text{M-O(II)}}$ 单位 nm	$n_{\text{M-O(II)}}$	方法	文献
CaCl_2	55	0.233	6			X	[59]
CaCl_2	38.8	0.240	6			X	[55]
CaCl_2	12.3—55.8	0.241—0.242	6			X	[61]
CaCl_2	8.8	0.236	6			X	[63]
CaCl_2	12.4	0.240	6			N	[69]
CaCl_2	55,20,12	0.246,0.239	10,7,2,6,4			N	[70]
CaCl_2	50	0.239	6.9			X	[71]
CaCl_2	8.6	0.244	6.0	0.460	1—6	X	[72]
CaBr_2	26,44.1	0.240,0.249	6.6			X	[73]

3.3 阴离子

3.3.1 Cl^- 离子

从大量的金属氯化物水溶液结构的研究中(见表 8),水合氯离子的 Cl^- —O 距离为 0.318nm,配位数为 6.少数文献报道的配位数为 6—9.8.这可能是由于 Cl^- —O 和 O —O(H_2O) 相互作用在 0.290—0.320nm 重合,以致把某些 O —O 相互作用计算为 Cl^- —O 相互作用.在很多高浓电解质溶液中,溶剂分离离子对和接触离子对也能被反复核实.对接触离子对,如 Ca^{2+} — Cl^- 距离为 0.275nm, Cl^- 配位数随浓度和温度的不同在 0.9~2.0 范围内变化.水合氯离子中, Cl —O—H 角度也能被中子衍射精确测定为 10° 内.

3.3.2 SO_4^{2-} 离子

硫酸盐水溶液的 X 射线衍射研究表明(见表 9), SO_4^{2-} 内中心原子 S 与水分子上氧原子核间距为 0.381nm,配位数在 6—9 之间.显然, SO_4^{2-} 离子的水合数与浓度和阳离子的本性有关.在硫酸水溶液中, SO_4^{2-} 的水合数为 8, SO_4^{2-} 中的每个 O 原子同两个水分子的氢靠静电引力进行水合.应该指出,对硫酸盐水溶液的研究,仅局限于 X 射线衍射法.但硫酸盐水溶液往往存在接触离子对, M —O(SO_4) 核间距大致等于 M 离子的半径和 O^{2-} 离子的半径之和:

$$d_{\text{M-O}(\text{SO}_4)} = 0.01396 + r_{\text{M}} \quad (10)$$

接触离子对的水合数与阳离子的本性和浓度有关.过渡金属离子与 SO_4^{2-} 中 O 直接键合,形成离子对后, M —O—S 角在 134.0° — 140.0° 之间.

3.3.3 NO_3^- 离子

硝酸根离子,象其他含氧酸根离子一样,区别 N—O 内核间距和外核间距是很困难的.然而更困难的是 NO_3^- 并非球形对称的,水分子接近 NO_3^- 有两种可能性,一是水分子在 NO_3^- 平面方向接近其氧原子,被称“赤道距离”(Equatorial distance);二是水分子垂直于三角形平面接近 N 原子,被称为轴向距离. X 射线衍射和中子衍射研究表明(见表 10), NaNO_3 水溶液中 NO_3^- 的赤道距离 N—O(H_2O) 为 0.340nm,轴向 N—O(H_2O) 距离为 0.265nm,对应的水合数分别为 2.4 和 1.2.有趣的是, NO_3^- 赤道配位数的理论值为 9(也有人认为是 6),轴向配位数为 2.但实验值往往与理论不符合.据推测,可能的原因是在高浓离子溶液中, NO_3^- 和周围的阳离子共享同一水分子.这恰好是溶剂分离离子对的情形.在许多过渡金属硝酸盐的 X 射线衍射研究中,并未直接观察到轴向 N—O(H_2O) 相互作用,而仅仅获得了赤道相互作用距离为 0.345nm.过渡金属离子与 NO_3^- 形成的接触离子对, M —O(NO_3) 距离与 M —O(H_2O) 距离相

等,M—O—N角为 120°左右.

表 8 水合 Cl⁻ 离子的结构参数

电解质	水/盐 摩尔比	$r_{M-O(I)}$ 单位 nm	$n_{M-O(I)}$	$r_{M-O(II)}$ 单位 nm	$n_{M-O(II)}$	方法	文献
HCl	8—27	0.320—0.325			X	[74]	
HCl	62.7—33.6	0.325	8			X	[75]
HCl	4—96	0.313	4			X,N	[10]
DCl	55.6	0.310	6			N	[15]
LiCl	3—8.2	0.319	6			X	[27]
LiCl	54.3	0.310	6			N	[26]
LiCl	13.9,27.8	0.315,0.308	6			X	[25]
LiCl	5.6,15.6	0.329	5.3,5.9			N	[24]
LiCl	5.6,15.6	0.239,0.334	5.3,5.9			N	[76]
LiCl	4.0	0.319	8			X,MD	[77]
LiCl	6.0	0.320	5.4			N	[78]
LiCl	6.0	0.318	5.4			N	[79]
NaCl	54.3	0.310	6			N	[50]
NaCl	13.9,27.8	0.314,0.314	6			X	[25]
NaCl	10.4	0.320	5.5			N	[76]
KCl	53.7	0.310	6			N	[50]
KCl	13.9,27.8	0.314	6			X	[25]
RbCl	12.7	0.320	5.8			N	[76]
CsCl	53.1	0.310	6			N	[26]
CsCl	13.9,27.8	0.309,0.316	6			X	[25]
MgCl ₂	9.8—13	0.320	8.2			X	[61]
MgCl ₂	27.1—55.5	0.311—0.314	6			X	[62]
MgCl ₂	50	0.315	5.9			X,MD	[64]
CaCl ₂	12.3—55.8	0.314—0.315	6			X	[80]
CaCl ₂	12.4	0.325	5.8			N	[69]
CaCl ₂	12.4	0.325	5.7			N	[76]
CaCl ₂	50	0.312	8.2			X	[71]
SrCl ₂	21.5	0.320	8.2—8.9			X	
SrCl ₂	26.5	0.318—0.319	6			X	
BaCl ₂	36	0.320	8.2—8.9			X	
BaCl ₂	50.5	0.326	6.2			N	
NiCl ₂	12.6	0.320	5.5			X	
NiCl ₂	12.6,27.4	0.313	6			X	
NiCl ₂	14,28	0.313	6			X	
NiCl ₂	12.7,18.5	0.325,0.325	5.7,5.5			N	
NiCl ₂	11.5	0.320	5.7			N	
ZnCl ₂	13.9—226	0.365—0.340	6			N	

表 9 水合 SO_4^{2-} 离子的结构参数

电解质	水/盐 摩尔比	$r_{\text{M-O(I)}}$ 单位 nm	$n_{\text{M-O(I)}}$	$r_{\text{M-O(II)}}$ 单位 nm	$n_{\text{M-O(II)}}$	方法	文献
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	15.6	0.379	7.6			X	
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	15.8	0.393	11.2			X	
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	14.3	0.370	8			X	
MgSO_4	20.5	0.370	7.7			X	
MnSO_4	28	0.382	8			X	
NiSO_4	27.5	0.381	8.1			X	
NiSO_4	28	0.392	9.6			X	
NiSO_4	18,27	0.379	8.2			X	
CuSO_4	40.4	0.378	8.2			X	
ZnSO_4	18.6	0.383	8.2			X	
ZnSO_4	27.1	0.387	7.0			X	
ZnSO_4	16.9—100	0.383—0.391	7.6—14.3			X	
CdSO_4	17.6	0.374	12			X	
CdSO_4	25	0.389	15			X	

表 10 水合 NO_3^- 离子的结构参数

电解质	水/盐 摩尔比	$r_{\text{M-O(I)}}$ 单位 nm	$n_{\text{M-O(I)}}$	$r_{\text{M-O(II)}}$ 单位 nm	$n_{\text{M-O(II)}}$	方法	文献
HNO_3	25	0.325	9			X	
NH_4NO_3	4.4	0.350	3			X	
NaNO_3	6.1,9.3	0.314,0.322	6			X	
NaNO_3	7.1	0.340	1.3,2.4			N	
AgNO_3	14.2	0.317	4.3			X	
AgNO_3	6.6,4.3	0.350,0.340	11,7.2			X	
$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$	9.0	0.344	17.7			X	
$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$	9—54	0.349	8.8			X	
$\text{Al}(\text{NO}_3)_3$	14.5	0.339	5.9			X	
$\text{Rh}(\text{NO}_3)_3$	61,145	0.350	8.2			X	
$\text{Ce}(\text{NO}_3)_2$	25.4	0.340	7.0			X	

3.4 其他

值得注意的是,有关研究硼酸盐水溶液、碳酸盐水溶液结构的报道仍然很少.绝大部分研究仅涉及到热力学平衡溶液的结构,低温玻璃体或超临界致密溶液结构研究正在增加,而过饱和溶液结构的研究并不多.

对多组分电解质溶液结构的研究,由于许多 RDF 峰可能重叠,以及数据精细化的困难,研究得也不多.如 $\text{LiCl}-\text{ZnCl}_2$ 、 $\text{LiCl}-\text{MgCl}_2$ 、 $\text{KCl}-\text{MgCl}_2$ 、 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2-\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2-\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2-\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 等体系.对两个含 MgCl_2 体系,主要研究复盐与溶液结构的对应关系.而硝酸盐体系的衍射数据处理,被称为等结构取代技术(Iso-Structural Substitution).

4 水溶液结构研究的若干发展趋势

溶液的结构,是一个古老的难题.衍射法是最准确最直接的研究方法.在七十年中期以前十多年间,很多 X 射线衍射实验在测量精度、不相干散射扣除、多重散射、精细化等方面或多或少存在问题.70 年代中期,由于现代计数器逐步取代了照相技术,微型计算机技术的高速发

展,衍射仪的测量精度大幅度提高,液体结构的测量技术和数据处理技术趋向规范化.值得注意的是,目前仍有某些研究的测量统计误差不足 1%,Compton 散射扣除存在问题.

自 1975 年《化学物理杂志》将液体结构研究的所有领域列为该杂志的主要栏目以来,短短十几年的时间,液体结构研究飞速发展.近年的溶液结构实验研究表明,该领域发展的趋势是:

1 多种研究方法结合起来,研究溶液结构.

在近几年的文献中,报道的多种方法研究溶液结构的论文正在增加.既以直接的衍射研究为主,辅以 MD 和 MC 模拟,或以 NMR 技术和极少数体系的红外、激光喇曼光谱等为佐证.时间分辨 EXAFS 装置和时间分辨 X 射线衍射装置,可望用于动态结构的测量.角分辨光子发射扩展精细结构(ARPEFS),不象 EXAFS 仅局限在紧密相邻原子间的结构信息,而能透漏第一配位层以外的结构信息.广泛使用的 X 射线衍射法,虽也能揭示第一配位层以外的结构信息,但测量精度、数据扣除、信噪比和分辨率等需要进一步提高.

2 溶液结构研究目前正朝着超临界或低温玻璃态发展.

在广泛的温度和压力范围内,研究水溶液的结构,正在引起人们浓厚的研究兴趣.低温方面的研究,对低温生物学的发展有意义.而高压高温方面的研究,对地球化学有意义.广泛温度和压力范围内的水溶液结构研究,对试验和开拓电化学的新概念和新理论,也是十分有意义的.目前研究的超临界溶液的结构,集中在 KCl、NaCl 溶液和纯水体系,以及进行的 LiCl、MgCl₂ 体系.

3 溶液结构研究,从单原子液体(液态 He,Hg)开始,必将深入到多组分水溶液的结构的研究.目前对多组分水溶液结构研究,仅报道了少数几个体系,即硝酸钴—硝酸镁、硝酸镍—硝酸镁、硝酸锌—硝酸镁体系的等结构取代技术(Isostructural substitution),氯化锂—氯化锌、氯化锂—氯化镁、氯化钾—氯化镁等混合溶液的结构.

4 溶液结构研究从热力学平衡溶液到非平衡溶液的结构发展.目前已进行的研究,仅有少数几个水合盐的熔融盐,如 ZnCl₂、CaCl₂、以及已经进行的 Mn(NO₃)₂、Ca(NO₃)₂ 水合盐研究.

5 发展盐湖有关水溶液结构研究的前景

盐湖卤水是一种天然存在多组分电解质水溶液.包含的元素超过 50 多种,主要元素也在六种以上.液态水是地球上最重要的溶剂.水能高度有效地储存能量和传递能量.自然界和大工业中的许多基元过程,诸如生物化学过程、化学反应过程等等,都是在液态水中发生的.水和水溶液结构决定着化学反应的性质、进程和方向.不管是研究盐湖的地球化学和溶液化学,还是研究盐湖的资源开发利用,归根结底是研究盐湖的化学实体分子、原子或离子的相互作用.水溶液的结构,在很大程度上决定着水蒸汽相、液相和若干种固相之间的多相平衡过程,盐湖中各物质的迁移作用,蒸发岩的沉积过程和溶解过程等,影响着这些过程的性质、进程和方向.研究盐湖,必须研究溶液性质;同样,研究溶液性质,也必须研究溶液结构.

参 考 文 献

- [1] 金家骏,陈民生,俞闻枫. 分子热力学. 科学出版社,1990.
- [2] Burgess J. . Metal Ions in Solution, Ellis Horwood Limited, 1978.
- [3] 江琳才. 现代化学的前沿和问题. 山东大学出版社, 1987, 97.
- [4] Heinzinger K. . Physica B&C. 1985, 131:191.
- [5] Ohtaki H. , Radnai T. . Chem. Rev. . 1993, 93:1157.
- [6] Johansson G. . Adv. Inorg. Chem. . 1993, 39:159.
- [7] Marcus Y. . Chem. Rev. . 1988, 88:1475.
- [8] Neilson G. W. , et al. Adv. Inorg. Chem. . 1989, 34:195.
- [9] Giorgina C. . J. Chem. Phys. . 1992, 97:2030.
- [10] Triolo R. , Narten A. H. . J. Chem Phys. . 1975, 63:3624
- [11] Caminiti R. , et al. Z. Naturforsch. . 1985, A40:1319
- [12] Caminiti R. , et al. Chem. Phys. Lett. . 1984, 108:51
- [13] Caminiti R. . Chem. Phys. Lett. . 1983, 96:390
- [14] Lee. H. —G. , et al. Bull. Chem. Soc. Jpn. 1983, 56:443
- [15] Ohtomo N. , Yamaguchi T. , Ohtaki H. . Bull. Chem. Soc. Jpn. . 1981, 54:1314
- [16] Valeev A. H. , et al. Zh. Fiz. Khim. 1988, 42:352
- [17] Kistenmacher H. , et al. J. Chem. Phys. . 1974, 61:799.
- [18] Clementi E. , et al. Chem. Phys. Lett. . 1978, 59:21.
- [19] Ergin, Yu. V. , et al. Zh. Fiz. Khim. . 1979, 53:2109.
- [20] Mezei. M. , et al. J. Chem. Phys. . 1981, 74:6902.
- [21] Bounds D. G. . Mol. Phys. . 1985, 54:1335.
- [22] Impey R. W. , et al. J Phys. Chem. . 1983, 87:5071.
- [23] Marchese F. T. , et al. J. Am. Chem. Soc. . 1984, 106:3713.
- [24] Newsome J. R. , Neilson G. W. , Enderby, J. E. . J. Phys. C: Solid State Phys, 1980, 13:L923.
- [25] Palinkas G. , Radnai T. , Hajdu. F. . Z. Naturforsch. . 1980, A35:107.
- [26] Ohtomo N. , Arakawa K. . Bull. Chem. Soc. Jpn. . 1979, 52:2755.
- [27] Narten A. H. , Vaslow F. , Levy H. A. . J. Chem. Phys. . 1973, 58:5017.
- [28] Licheri G. , Piccaluga G. , Pinna G. . J. Appl. Crystallogr. . 1973, 6:392.
- [29] Watts R. O. , Clementi E. . Fromm J. Chem. Phys. . 1974, 61:2550.
- [30] Fromm J. , Clementi E. , Watts R. O. , ibid, 1975, 62:1388.
- [31] Zhu S. —B. , Robinson G. W. , Z. Naturforsch. , 1991, A46:221.
- [32] Heinzinger K. , Vogel P. C. , ibid 1976, A31:463.
- [33] Szasz G. I. , Heinzinger K. , Riede W. O. , ibid , 1981, A36:1067.
- [34] Szasz G. I. , Heinzinger K. , Palinkas G. , Chem. Phys. Lett. , 1981, 78:194.
- [35] Szasz G. I. , Heinzinger K. , Earth Planet. Sci. Lett. , 1987, 64:163.
- [36] Spohr E. , Heinzinger K. , J. Chem. Phys. , 1986, 84:2304.
- [37] Radnai T. , Palinkas G. , Szasz G. I. , Heinzinger K. , Z. Naturforsch. , 1981, A36:1076.
- [38] Licheri G. , Piccaluga G. , Pinna G. , Chem. Phys. Lett. , 1975, 35:119.
- [39] Cartailier T. , Kunz W. , Turq P. , Bellissent — Funel M. — C. , J. Phys. : Condens. Matter. , 1991, 3: 9511.
- [40] Malenkov G. G. , Dyakonova L. P. , Brizhik L. S. , VINITI, 1980:346.

- [41] Nguyen H. L. ,Adelman S. A. ,J.Chem. Phys. ,1984,81:4564.
- [42] Chandrasekhar J. ,Spellmeyer D. C. ,Jorgensen W. L. ,J. Am. Chem. Soc. ,1984,106:903.
- [43] Vogel P. C. ,Heinzinger K. ,Z. Naturforsch. ,1977,A31:476.
- [44] Palinkas G. ,Riede W. O. ,Heinzinger K. ,ibid,1977,A32:1137.
- [45] Bopp P. ,Dietz W. ,Heinzinger K. ,ibid,1979,A34:1424.
- [46] Limtakul J. P. ,Rode B. M. ,Monatsch. Chem. ,1985,116:1377.
- [47] Jancso G. ,Heinzinger K. ,Bopp P. ,Z. Naturforsch. ,1985,A40:1235.
- [48] Schwendinger M. G. ,Rode B. M. ,Chem. Phys. Lett. ,1989,155:527.
- [49] Heinje G. ,Luck W. A. P. ,Heinzinger K. ,J. Phys. Chem. ,1987,91:331.
- [50] Ohtomo N. ,Arakawa K. ,Bull. Chem. Soc. Jpn. ,1980,53:1789.
- [51] Caminiti R. ,Licheri G. ,et al,J. Chem. Phys. ,1980,72:4522.
- [52] Migliore M. , et al, Z. Naturforsch. ,1986,A41:826.
- [53] Brady G. W. ,et al, J. Chem. Phys. ,1975,27:304.
- [54] Brady G. W. ,et al, ibid, 1958,28:464.
- [55] Eck C. L. ,et al,Discuss. Faraday Soc. ,1957,24,200:235.
- [56] Terekhova D. S. ,et al, J. Struct. Chem. ,1969,10:807.
- [57] Neilson G. W. ,Skipper N. ,Chem. Phys. Lett. ,1985,114:35.
- [58] Fishkis M. Ya. ,et al, Zh. Struct. Khim. ,1974,15:186.
- [59] Bol W. ,et al, J. Appl. Crystallogr. ,1970,3:486.
- [60] Dorosh A. K. ,et al, J. Struct. Chem. ,1964,5:842.
- [61] Albright J. N. ,J. Chem. Phys. ,1972,56:3783.
- [62] Caminiti R. ,et al, J. Appl. Crystallogr. ,1979,12:34.
- [63] Caminiti R. ,et al, Z. Naturforsch. ,1980,A35:1361.
- [64] Palinkas G. ,et al, ibid,1982,A37:1049.
- [65] Caminiti R. ,et al, Chem. Phys. Lett. 1979,61:45.
- [66] Caminiti R. ,et al, Z. Naturforsch. ,1988,A43:317.
- [67] Caminiti R. ,et al, Chem. Phys. Lett. ,1982,88:103.
- [68] Ryss A. I. ,et al,J. Struct. Chem. ,1965,6:422.
- [69] Cummings S. ,Enderby J. E. ,Howe R. A. ,J. Phys. C: Solid State Phys. ,1980,13:1.
- [70] Hewish N. A. , et al, Nature, 1982,297:138.
- [71] Probst M. M. ,et al, J. Phys. Chem. , 1985,89:753.
- [72] Yamaguchi T. ,et al, Inorg. Chem. ,1989,28:2434.
- [73] Licheri G. , et al, J. Chem. Phys. , 1975,63:4412.
- [74] Lee S. C. ,et al,Science,1970,169:477.
- [75] Wertz D. L. ,et al,J. Solution Chem. ,1972,1:489.
- [76] Cummings S. ,et al, Nature, 1980,287:714.
- [77] Okada I. ,et al, Stud. ,Phys. Theor. Chem. ,1983,27:81.
- [78] Jal J. F. ,et al,J. Phys. :Condens. Matter. ,1991,3:551.
- [79] Powell D. H. ,et al,Faraday Discuss. Chem. Soc. ,1988,85:137.
- [80] Licheri G. ,et al,J. Chem. Phys. ,1976,64:2437.

Structure on Aqueous Electrolyte Solutions

Fang Chunhui

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

ABSTRACT

The structure of the main ions Li^+ , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- , and pure water in salt lakes has been reviewed in the paper. The mainly experimental method, X-ray diffraction, was introduced briefly. The history and the present situation for the study on the structure of aqueous solution were analyzed, the future for the study was predicted.

Keywords Liquid Structure, X-ray Diffraction, Electrolyte Solution