

X 射线散射法在无机盐水溶液结构研究中的应用进展

李 非^{1,2}, 冯明远¹, 任 悦¹, 傅婉莹¹, 李世航¹, 许嘉琦¹, 袁俊生^{1,2}

(1. 河北工业大学化工学院, 天津 300130;

2. 河北工业大学 教育部海水资源高效利用技术工程研究中心, 天津 300130)

摘 要: X 射线散射法是溶液结构研究的重要手段, 是研究物质微观结构起源较早的一种方法。从 X 射线散射图解析出的径向分布函数可以得到具体的结构参数, 因此这种方法在溶液结构的研究中得以广泛应用。国内外学者应用 X 射线散射法对溶液结构进行了大量的研究, 确定了不同离子的水合数和水合离子半径, 研究了温度、浓度、压力等因素对离子水化结构的影响, 发现部分离子存在第二水合层。本文将按照碱金属离子、碱土金属离子、重金属离子、稀土元素离子、卤素离子、含氧酸根离子进行分类, 对 X 射线散射法在溶液结构研究中取得的成果进行总结。在此基础上, 分析了应用 X 射线散射法对水溶液结构研究的现状及其面临的挑战, 讨论了该领域的发展前景。

关键词: X 射线散射法; 溶液结构; 溶剂化; 接触离子对

中图分类号: 064

文献标识码: A

文章编号: 1008-858X(2021)02-0109-14

X 射线散射、拉曼光谱、分子动力学模拟、EXAFS 等方法都是溶液结构研究领域常用的方法。近年来, 仪器的更新换代, 尤其是同步辐射 X 射线技术的发展, 为溶液结构研究带来了新的机遇。相比于其它方法, X 射线散射法的应用时间较早, 根据 X 射线散射图谱解析出的径向分布函数能清晰、直观地给出离子周围的短程有序结构, 表现出溶液中分子和离子的分布状况。X 射线散射法在测定水溶液时得到的散射图谱与测定晶体得到的规整图样大有不同, 这需要我们用特定的方法进行数据解析。周永全等^[1]系统地阐述了 X 射线散射实验的原理, 并给出了详细的数据处理方法。图 1 统计了 1930~2020 年间, 从事溶液结构研究的主要课题组对水和水溶液结构的研究情况, 从中可以看出 X 射线散射法在溶液结构研究中占有重要地位。

早在 20 世纪三十年代, X 射线散射法就开始

应用于水溶液结构的研究。1933 年 Bernal 和 Fowler^[2]得到了水的 X 射线散射图谱, 推断出水中的氢和羟基具有流动性。1938 年 Morgan 和 Warren^[3]应用 X 射线散射法分别测定了 5 种温度下纯水的结构, 并得到了其散射图谱, 但由于数据解析手段的落后, 只能对谱峰进行部分解析, 不能给出确切的配位数和原子间距离, 对于液态水中存在四面体结构的论断也是差强人意。到 20 世纪五十年代前, X 射线散射技术应用于水溶液结构的研究仍处于早期阶段, 受技术本身发展所限, 人们对水溶液结构的研究大多还停留于水分子本身, 侧重于讨论单个水分子的结构, 或是多个水分子间形成的网络, 对无机盐水溶液结构的研究鲜有报道。20 世纪六十年代, Narten 等人^[4-8]应用 X 射线散射法进行了一系列水和水溶液结构的研究, 这在溶液结构研究的发展历程中具有里程碑意义, 从此越来越多的研究者开始进行了

收稿日期: 2021-02-12; 修回日期: 2021-03-15

基金项目: 河北省自然科学基金(B2017202246, E2020202020); 河北省高等学校科学技术研究项目(QN2019048); 国家重点研发计划(2016YFB0600504); 教育部创新团队发展计划(IRT14R14); 河北省现代海洋化工技术协同创新中心(冀教科[2013] 37 号); 河北工业大学本科教育教学改革研究项目(201903020); 河北省重点研发计划项目(19274003D)。

作者简介: 李 非, 女, 博士, 讲师。研究方向为溶液化学、结构化学。E-mail: lifei2008@hebut.edu.cn

通信作者: 袁俊生, Email: jsyuan@hebut.edu.cn

无机盐水溶液结构的研究。

迄今为止,X 射线散射法已被应用于多种无机盐水溶液结构的研究之中,涉及浓度、温度、压强对溶液结构的影响。由 X 射线散射图谱可进一步得到径向分布函数,从而推断出溶液中分子和离子间相互作用的情况。研究水溶液结构,对

阐述溶液宏观性质、综合开发利用海水和盐湖资源、环境保护和污染治理都有着重要的意义。下面将分别介绍 X 射线散射法在碱金属离子、碱土金属离子、重金属离子、稀土元素离子、卤素离子、含氧酸根离子等类型的水溶液研究中所取得的研究成果。

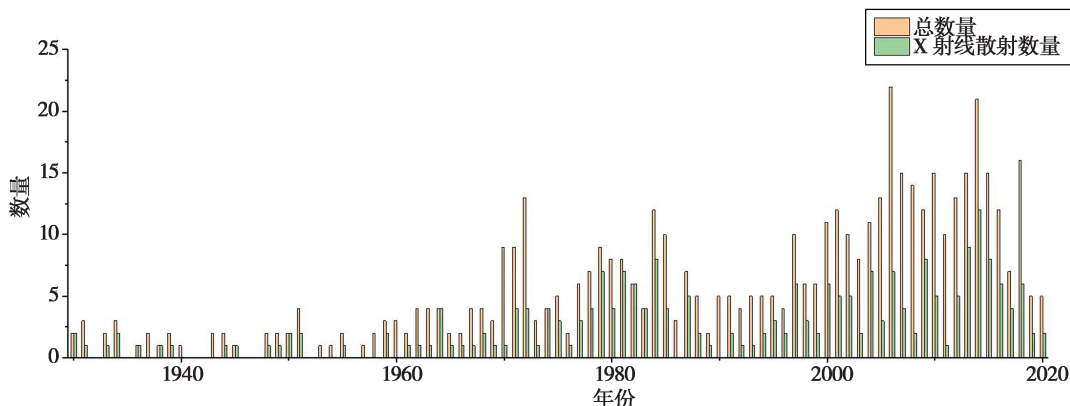


图 1 1930 ~ 2020 年间部分课题组溶液结构研究情况

Fig. 1 The research achievement of aqueous solution structure from 1930 to 2020

1 溶液结构研究进展

1.1 碱金属离子

碱金属元素包括了锂、钠、钾、铷、铯、钫,随着原子序数的增大,其碱性也不断增强。对碱金属离子的研究基本都涉及到离子第一水合层的水合数、水合离子半径数值的确定(如表 1 所示)。由 1 可知,从 Li^+ 到 Cs^+ 水合数由 4 增加至 7、8 左右,水合离子半径从 0.2 nm 增加至 0.312 nm。根据前人的研究结果分析,对于 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Rb^+ 、 Cs^+ 5 种碱金属离子,随着原子序数的增大,第一水合层的水合数和水合离子半径都呈现增大的趋势。关于温度、浓度对离子的水合结构和溶液中接触离子对的影响也取得了一定的成果。但对于离子第二水合层的结构研究报道较少,温度对第二水合层水合结构的影响并无明显规律可循。

与其它碱金属元素相比,锂离子半径最小,其水合离子半径也最小,锂离子的水合结构与其它碱金属离子差距也较大,水合锂离子为四面体结构,水合钠离子为八面体结构,而钾离子以后为

Vorinoi 多面体。房春晖课题组^[9]在 2000 年用 $\theta-2\theta$ 型 X 射线衍射仪研究了 25 °C $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot 20\text{H}_2\text{O}$ 溶液的结构,得到的结果为:四面体水合锂离子 $\text{Li}-\text{O}$ 的距离为 0.20 nm,配位数为 4,四个顶点上水分子间距为 0.321 nm。锂离子与第二配位层的水分子距离大约为 0.425 nm,配位数为 12。水合锂离子 $\text{Li}-\text{O}$ 间的配位数随着溶液浓度变化也呈现出一定的规律^[10-13],无论在低浓度还是高浓度的溶液中, Li^+ 的水合数都随溶液浓度的升高而减少,而同时 Li^+-Cl^- 接触离子对出现的概率增大。

钠和钾的性质相似, NaCl 和 KCl 的溶解度随温度变化的差异是将它们分离的重要突破口,从本质上来说水合结构影响着溶解度,因此研究钠盐和钾盐水溶液结构,对海水化学资源的分离和提纯有着重要的意义。许多研究都证实了浓度和温度均会对溶液结构产生影响^[14-16]:浓度升高,水分子贡献减弱, Na^+ 的水合数减小,水合结构也发生相应改变;高温和高浓度都有利于形成阴阳离子的接触离子对;随温度和浓度的升高,水分子氢键网络结构破坏程度加大。

对于 $\text{NaCl}-\text{KCl}$ 混合溶液,袁俊生课题组改装了 X 射线粉末衍射仪^[17],搭建温控平台,以及

毛细管平台,系统化地研究了温度对饱和 NaCl、饱和 KCl 以及 NaCl – KCl 混合溶液结构的影响。该研究表明,随温度升高,水分子间的氢键受破坏的程度加重。更多的水化水转变为自由水参与新加入离子的水化作用,使溶液溶解度明显增加。该课题组对混合水溶液结构的系统研究^[18],为海水化学资源的分离提纯和高效利用提供了重要的理论依据。

随着原子序数的增大,从 Li⁺ 到 Rb⁺ 对水中氢键的破坏作用依次增强,而 Cs⁺ 不适用这一变化规律^[19],这一现象在 Pham 等人^[20–22] 的实验中

得到了解释:Cs⁺ 半径最大,疏水性很好,由此形成了水溶笼,增强了水分子间的作用。该实验还得到了不同浓度下 Cs⁺ – Cl[–] 之间的距离和相互作用的数目,并且指出 Cs⁺ – Cl[–] 间的离子配对程度要强于 Rb⁺ – Cl[–]。浓度也会对接离子对数目产生影响,高浓度时,水合层中的 1.1 个水分子被 Rb⁺ 所代替,这导致了水溶液中 Rb⁺ 水合数的减少。溶液中 Rb⁺、Cs⁺ 的水合情况、离子缔合情况,及本体水的对分布函数、配位数等结构信息也是过往的研究中重点关注的^[23–24],具体结果如表 1 所示。

表 1 不同溶液中碱金属离子的水合数和水合离子半径
Table 1 Hydration number and hydration radius of alkali metal ions in different aqueous solutions

溶质	摩尔比(H ₂ O:X)	水合数	水合离子半径 (M – O)	备注	参考文献
Li ⁺	19. 7	4	0. 2nm	298KLi ₂ SO ₄ 水溶液	[9]
	60. 3 ~ 6. 1	4. 1 ~ 3. 93	0. 198nm	常温 LiCl 水溶液	[10]
	6. 1/4. 6/3. 9/2. 0	3. 0 ~ 4. 2	0. 198nm	常温 LiCl 水溶液	[11]
	25. 3	–	0. 210nm	常温 LiI 溶液	[99]
Na ⁺	20/125	6	0. 235nm	298 和 323K Na ₂ SO ₄ 水溶液	[14]
	320. 37 ~ 9. 25	–	0. 26 ~ 0. 27nm	常温 NaCl 水溶液	[15]
	9. 1	–	0. 244 ~ 0. 249nm	273 ~ 353K 内 NaCl 水溶液	[17]
	40. 55 ~ 9. 30	–	0. 238 ~ 0. 246nm	KCl ~ NaCl 混合溶液	[18]
K ⁺	14. 8	–	0. 266 ~ 0. 270nm	273 ~ 353K 内 KCl 水溶液	[17]
	59. 70 ~ 11. 78	–	0. 257 ~ 0. 276nm	KCl ~ NaCl 混合溶液	[19]
Rb ⁺	55. 56/9. 26	5. 6/4. 0	0. 299/0. 293nm	常温 RbBr 水溶液	[20]
	50. 93	7. 3 ± 1. 4	0. 297nm	常温 RbCl 水溶液	[23]
	0. 05mol/L	4 ~ 3	0. 285nm	299 ~ 445K Rb ₂ SO ₄ 水溶液	[30]
Cs ⁺	55. 99	8. 4 ± 1. 6	0. 312nm	常温 CsBr 水溶液	[23]
	110/21/12	7. 5 ~ 6. 0	–	常温 CsCl 水溶液	[24]
	19. 98	–	0. 3006nm	常温 CsI 水溶液	[59]
	19. 98	–	0. 3056nm	343K CsI 水溶液	[59]
	9. 99	–	0. 3020nm	343K CsI 水溶液	[59]

注:一些溶液中水与离子的摩尔比通过文献内容无法获得,用摩尔浓度代替摩尔比,后续表格同表 1
(The molar ratio of some solution can not be obtained through literature, so the molar concentration is used instead of the molar ratio, and the following table is the same as table 1)

1.2 碱土金属离子

Mg^{2+} 和 Ca^{2+} 都是海水中常见的离子。许多研究者研究过镁盐和钙盐水溶液的结构, 与其同族的其它碱土金属离子也经常作为水溶液结构的研究对象。应用 X 射线散射法研究所获得的结果颇多, 这些研究不仅确定了各离子的水合数和水合离子半径, 还探究了温度、浓度对离子水化的影响, 并指出了浓度影响离子水合数的本质原因^[28]。表 2 给出了前人应用 X 射线散射法测定所得的碱土金属离子的水合数和水合离子半径。由表 2 数据可知, 碱土金属离子的水合数和水合离子半径的变化规律与碱金属离子有很多相似之处, 随着碱土金属原子序数的增大, 水合数和水合离子半径都有增大趋势, 而在不同的溶液中, 碱土金属离子的水合离子半径会略微有所差异, 这说明溶液中阴阳离子之间也存在相互作用, 且会影响离子的水化作用。

Smirnov 和 Trostin^[25] 将 X 射线散射法测定的结果和其它研究者^[26-28] 应用不同方法测定的 Be^{2+} 和 Mg^{2+} 的溶液结构参数进行了总结和比较, 除了得到它们的水合数和平均水合离子半径外,

还发现了两种离子第二水合层的存在。在常温过饱和 MgSO_4 溶液中, Mg^{2+} 与 SO_4^{2-} 中氧原子之间的距离和 Mg^{2+} 与 H_2O 之间的距离是等价的, Mg^{2+} 第一水合层的水合数为 5.7^[28]。其它应用 X 射线散射法所得的水合数、水合离子半径数值如表 2 所示。

温度对离子在水中的水合数和水合离子半径均会产生影响, 高温水溶液中 Ca^{2+} 的水合数和水合离子半径如表 2 所示^[29], 通过与常温常压下得到的结果^[30] 对比, 发现 Ca^{2+} 第一水合层的水合数变化明显, 这说明温度会对水溶液结构产生明显的影响。将 X 射线散射和分子动力学模拟法相结合与 X 射线散射法单独研究相比具有一定优势, 这在 Tongraar 等人^[30] 的研究中得到了充分证实。分子动力学模拟法可以直观地表现出溶液中分子和离子的具体分布状态和运动状况, 如离子周围水分子的取向行为等, 这是单单应用 X 射线散射法进行研究无法得到的信息。对于 Sr^{2+} 而言, 第一水合层的水分子数随着温度的增加而减少, 但水合离子半径却几乎不变^[31], 具体数值见表 2。

表 2 不同溶液中碱土金属离子的水合数和水合离子半径

Table 2 Hydration number and hydration radius of alkali - earth metal ions in different aqueous solutions

溶质	摩尔比 ($\text{H}_2\text{O}:\text{M}$)	水合数	水合离子半径 ($\text{M}-\text{O}$)	备注	参考文献
Be^{2+}	48.64/12.02	4	0.167 nm	常温 BeCl_2 水溶液	[25]
Mg^{2+}	18	6	0.212 nm	$\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ 水溶液	[26]
	49.571/43.533	6	0.209 nm	$\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 水溶液	[27]
	15.6	5.7	0.205 nm	过饱和 MgSO_4 水溶液	[28]
Ca^{2+}	26.54	6.9 ± 0.7	0.2425 ± 0.0013 nm	常温 CaCl_2 水溶液	[30]
		3.2 ± 0.6	0.236 ± 0.03 nm	673K CaCl_2 溶液	[29]
Sr^{2+}	0.1 mol/L	8 ~ 6.7	0.26 nm	302 ~ 446K $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 液液	[31]

1.3 重金属离子

重金属不仅会对环境造成巨大危害, 还会危害身体健康, 常用的去除溶液中重金属离子的方

法有: 离子交换法、溶液萃取法等, 研究重金属离子的溶剂化情况对其去除有着重要的意义。应用 X 射线散射法对重金属离子水合结构的研究相对较少, 研究对象通常为常温状态下的水溶液, 这些

研究对浓度的影响有所探究,但对温度的影响还鲜有报道。前人应用 X 射线散射法得到的重金属离子的水合数和水合离子半径如表 3 所示。通过对比表 3 的数据可以看出,表中所列几种重金属离子的水合离子半径十分接近,都在 0.2 nm 左右,随浓度的增加,水合离子半径会略微有所变化,但不同离子呈现的变化规律并不一致。

房春晖曾与日本福岡大学理学部化学系合作^[32],测定了高浓度 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 溶液的结构特点,获得了水合离子、溶剂分隔离子对和接触离子对的相关信息。结果表明,高浓度 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 溶液中以 $\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{ONO}_2)$ 接触离子对为主要存在形式,在此状态下, Mn^{2+} 的水合数为 5,比此前^[33]得到的数值略小。

Zn^{2+} 、 Ni^{2+} 和 Co^{2+} 3 种离子的水化结构已经在前人研究中准确得出^[34],但不能给出第二水合层的结构信息,3 种离子第一水合层结构见表 3。浓度和冻融作用两种外界条件对 Zn^{2+} 第一水合层结构均有影响^[35],在高浓度溶液中, Zn^{2+} 结合 4 个水分子形成四面体水合离子结构,随着溶液

的不断稀释,第一水合层中 Zn^{2+} 周围的水分子数会由 4 逐渐增加到 6,在冷冻—解冻后, Zn^{2+} 的水合数也会增加。 Cu^{2+} 第一水合层的水合数和水合离子半径也与其浓度有着密不可分的关系^[36]。 Cr^{3+} 、 Zn^{2+} 、 Cu^{2+} 3 种金属离子均对水团簇的缔合有促进作用,作用程度的大小顺序为 $\text{Cr}^{3+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Cu}^{2+}$ ^[36]。溶质的阴离子不同也会对重金属离子的水合结构产生影响,在 CrCl_3 和 $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ 溶液中, Cr^{3+} 的水合离子半径就略微有所差异^[37-39]。表 3 列出了上述提及的一些重金属离子的水合数和水合离子半径。

银离子在水中的溶剂化作用也早在上个世纪末就被研究过^[40-41],水合数为 6 时,水合离子半径通常是 0.249 nm 左右。而 Persson 和 Kersti^[42]应用大角 X 射线散射法对银离子的研究结果则与前人的实验结果有所差别,该实验得到的 Ag^+ 的水合数是 4,并且和其中两个水分子的 $\text{Ag}-\text{O}$ 距离较近,而与另外两个水分子之间的距离较远。

表 3 不同溶液中重金属离子的水合数和水合离子半径

Table 3 Hydration number and hydration radius of heavy metal ions in different aqueous solutions

溶质	摩尔比($\text{H}_2\text{O}:\text{M}$)	水合数	水合离子半径($\text{M}-\text{O}$)	备注	参考文献
Mn^{2+}	6.2	5	—	$\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 水溶液	[32]
	0.2 mol/L	6.0 ± 0.1	0.2078 nm	常温 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 水溶液	[34]
Zn^{2+}	0.005 ~ 2.0 mol/L	4/6	—	255K 冷冻 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 溶液和常温 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 水溶液	[35]
	0.005 ~ 2.0 mol/L	3.2 ~ 6.7	0.205 ~ 0.207 nm	常温 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 水溶液	[36]
	0.05/2.0 mol/L	6.8/3.6	0.207/0.202 nm	经冷冻—解冻处理的 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 水溶液	[38]
Ni^+	0.2 mol/L	6.1 ± 0.1	0.2072 nm	常温 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 水溶液	[34]
Co^{2+}	0.2 mol/L	6.0 ± 0.1	0.2092 nm	常温 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 水溶液	[34]
Cu^{2+}	0.05 ~ 2.0 mol/L	3.0 ~ 4.2	0.192 ~ 0.198 nm	常温 CuCl_2 水溶液	[36]
	0.25/1.0/2.0 mol/L	3.3 ~ 4.3	0.193 ~ 0.195 nm	经冷冻—解冻处理的 CuCl_2 溶液	[36]
Ag^+	23.2	4	0.232 nm/0.248 nm	常温 AgClO_4 溶液	[42]
	1 mol/L	6	0.1994 nm	常温 CrCl_3 溶液	[37]
Cr^{3+}	1 mol/L, 2 mol/L	6	0.1999 nm/0.1989 nm	常温 $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ 水溶液	[37]
	1 mol/L	6	0.1995 nm	常温 CrCl_3 溶液	[38]
	1 mol/L, 2 mol/L	6	0.2034 nm/0.2024 nm	常温 $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ 水溶液	[39]

1.4 稀土元素离子

稀土元素分布分散,往往杂乱成矿,它们的性质彼此相似,故发现、分离以及分析它们较为困难。在稀土元素离子水合结构的研究之中,发现了第三水合层, Ce^{3+} 、 Dy^{3+} 等稀土元素离子也是目前所有水溶液结构研究中极少被探测出第三水合层的离子。部分稀土元素离子的水合数和水合离子半径如表 4 所示,可以看出 Sc^{3+} 的水合离子半径比镧系稀土元素离子的水合离子半径小,而同为镧系元素的离子水合离子半径较为接近。

钇是第一个被发现的稀土元素, Y^{3+} 的存在会对水本身的结构产生显著影响:在一定范围内, $\text{O}-\text{O}$ 相互作用的数目增加,而 $\text{H}-\text{H}$ 和 $\text{O}-\text{H}$ 的数目均减少^[43]。铈是在发现钇 9 年之后,被发现的第二个稀土元素,溶液中各种相互作用都随着 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 溶液浓度的变化而变化^[44]。 Lu^{3+} 、 Dy^{3+} 、 Th^{3+} 这 3 种离子与 Ce^{3+} 变化规律基本一

致^[45-47]。由它们的散射图谱解析出的径向分布函数都出现了 3 个峰,这说明了第三水合层的存在。这 4 种离子的水合数和水合离子半径如表 4 所示, Ce^{3+} 、 Lu^{3+} 、 Dy^{3+} 的水合离子半径随着其原子半径的增大而增大,这与碱金属和碱土金属离子所呈现出的变化规律相同。

铈是排位最靠前的过渡金属,也是一种稀土元素,它的独立矿物很少,常与其它矿物伴生,因此铈元素的提取过程中伴随着与其它金属杂质的分离问题,这就使对铈离子溶剂化作用的研究有了重要意义。Yamaguchi 等人^[48]对两种不同浓度的 $\text{Sc}(\text{ClO}_4)_3$ 进行了 X 射线散射测定。随后又有研究者研究了温度的影响^[49],得出了温度降低,水合数会略微增加的结论。Smirnov 和 Grechin 的研究^[50]证实了随着轻稀土离子到重稀土离子的过渡,配位数会由 9 转变为 8。

表 4 不同溶液中稀土元素离子的水合数和水合离子半径

Table 4 Hydration number and hydration radius of rare earth ions in different aqueous solutions

溶质	摩尔比($\text{H}_2\text{O}:\text{M}$)	水合数	水合离子半径 ($\text{M}-\text{O}$)	备注	参考文献
Ce^{3+}	320 ~ 11	—	0.25 ~ 0.26 nm	$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 溶液	[44]
Lu^{3+}	20/40/80	6.3/6.0	0.232 nm	LuCl_3 溶液	[45]
Dy^{3+}	320 ~ 16.5	8 ~ 9	0.240 ~ 0.242 nm	DyCl_3 溶液	[46]
	12.1/46.1	7.4 ± 0.3	0.218 ± 0.015 nm	$\text{Sc}(\text{ClO}_4)_3$ 溶液	[49]
Sc^{3+}	12.1	7.6 ~ 6.7	0.215 ± 0.004 nm	228, 178 K $\text{Sc}(\text{ClO}_4)_3$ 溶液	[49]
	46.1	7.2 ~ 6.8	0.216 nm/0.214 nm	298, 323, 368 K $\text{Sc}(\text{ClO}_4)_3$ 溶液	[49]
	17.5/33.0	6.7/6.2	0.218 ± 0.004 nm	常温 ScCl_3 溶液	[49]

1.5 卤素离子

从开展水溶液结构研究以来,卤素离子作为溶质中常见的阴离子在大量研究中出现,尤其是对 Cl^- 的研究更是数量颇多。但在许多研究之中,卤素阴离子并不是重点研究对象,因此大多都只得到了它们的水合数和水合离子半径。在这些研究中,溶液中的阳离子几乎各不相同,由于静电作用,不同的阳离子对卤素离子水合结构的影响各异,这使得到的结果并不完全具有可比性。表

5 给出了各研究中所涉及到的卤素离子的水合数和水合离子半径,观察可知,卤素离子的水合离子半径也随原子序数的增大而增大,溶液中的阳离子不同时,所得的水合离子半径接近但不相同。水合数无明显规律可循,不同研究所得的结果差异较大。

对卤素离子而言,它们对电解质中阳离子的水化作用也会造成影响^[51],随着卤素离子半径的增大,阴阳离子之间形成的接触离子对减少,而独立的水化作用增加。氟离子在无机盐水溶液中并

不常见,因此多年来对 F^- 水化作用的研究比同主族的 Cl^- 和 Br^- 少得多。不同研究者应用 X 射线散射法^[51-53]得到的 F^- 的水合离子半径差异不大,为 0.265 nm 左右。

Cl^- 和 Br^- 都是溶质中十分常见的阴离子,在前文总结过的无机盐水溶液中也多次出现,将其结果归纳在表 5 中可发现,溶质的阳离子不同而阴离子相同时,阴离子的水合数和水合离子半径也存在一定差异。Soper^[54]等人应用中子散射和 X 射线散射法系统地研究和总结了一系列阴离子是氯离子,溶剂是重水的盐溶液的结构,除了得到 Cl^- 的水合数和水合离子半径外,还得到了 $r_{ClD(1)}$ 和 $r_{ClD(2)}$ 的数值, Cl^- 与两个 D 的距离不相同。除前文中总结过的 CsBr, KBr 水溶液^[24, 31]之外,应用 X 射线散射法对 Br^- 的研究还有许多^[55-57],其

中浓度的变化和温度的变化均有涉及。这些研究所得的 Br^- 的水合数和水合离子半径见表 5, Br^- 在常温下的水合数约为 6, 水合离子半径在 0.33 ~ 0.34 nm 左右。

碘不如其同主族的其它元素活泼,在自然界中的含量也较少,但它对动植物的生命有着极其重要的作用。Masunobu 等^[58]应用 X 射线散射法研究过 NaI 水溶液的结构,在此之前,碘离子的水合数还没有一个确定的数值,其在水中的结构排布也没有明确。该研究得到了碘离子的水合数和水合离子半径,但没有得到第二水合层的特征峰。其它研究得到的 I^- 的水合数和水合离子半径见表 5^[59-63]。观察研究结果可发现,随着阳离子的不同或浓度和温度的改变,水合数的数值变化较大,而水合离子半径的值趋于一致。

表 5 不同溶液中卤素离子的水合数和水合离子半径

Table 5 Hydration number and hydration radius of halide ions in different aqueous solutions

溶质	摩尔比 ($H_2O:M$)	水合数	水合离子半径 ($M-O$)	备注	参考文献
F^-	3.01 mol/L	6	0.266 nm	常温 RbF 水溶液	[52]
	15	4	0.268 nm	常温 KF 水溶液	[51]
	13.3 ~ 27	4.5	0.262 nm	常温 KF 水溶液	[53]
Cl^-	5.8/11.0	4.7/5.4	0.315 ± 0.006 nm	常温 $ScCl_3$ 溶液	[49]
	60.3 ~ 2.1	—	0.318 nm	常温 LiCl 水溶液	[10]
	6.1/4.6/3.9	7.6 ~ 7.1	0.315/0.316/0.308 nm	常温 LiCl 水溶液	[11]
	320.37 ~ 9.25	—	0.314 nm	常温 NaCl 水溶液	[15]
	9.1	—	0.312 ~ 0.315 nm	273 ~ 253K 内 NaCl 水溶液	[17]
	14.8	—	0.329 ~ 0.332 nm	273 ~ 253 K 内 KCl 水溶液	[17]
	11.78 ~ 7.84	—	0.305 ~ 0.328 nm	KCl - NaCl 混合溶液	[19]
	111.1	7.7 ± 0.6	0.317 ± 0.002 nm	常温 CsCl 水溶液	[22]
	9.3	6.6 ± 0.6	0.317 ± 0.002 nm	常温 CsCl 水溶液	[22]
	5.1	5.9 ± 0.6	0.317 ± 0.002 nm	常温 CsCl 水溶液	[22]
	50.93	5.9 ± 1.1	0.321 nm	常温 RbCl 溶液	[23]
	55.99	6.0. ± 1.1	0.321 nm	常温 CsCl 溶液	[23]
	24.32/6.01	—	0.324 nm/0.315 nm	常温 $BeCl_2$ 溶液	[25]
	13.27	6.0 ± 1.7	0.3047 ± 0.0040 nm	常温 $CaCl_2$ 溶液	[30]
	6.7/13.3/26.7	3.5/6.0	0.313 nm	常温 $LuCl_3$ 溶液	[45]
	13.2	5.9 ± 0.2	0.334 ± 0.004 nm	常温 LiCl 溶液	[54]
	3.2	5.3 ± 0.2	0.329 ± 0.004 nm	常温 LiCl 溶液	[54]
	7.2	5.5 ± 0.4	0.320 ± 0.005 nm	常温 NaCl 溶液	[54]

续表 5:

溶质	摩尔比(H ₂ O:M)	水合数	水合离子半径 (M-O)	备注	参考文献
Br ⁻	6.0	5.8 ± 0.3	0.320 ± 0.005 nm	常温 RbCl 溶液	[54]
	3.1	5.8 ± 0.2	0.325 ± 0.004 nm	常温 CaCl ₂ 溶液	[54]
	2.8	5.7 ± 0.4	0.320 ± 0.004 nm	常温 NiCl ₂ 溶液	[54]
	5.7	5.5 ± 0.4	0.325 ± 0.005 nm	常温 NiCl ₂ 溶液	[54]
	19.5	6.2 ± 0.4	0.326 ± 0.005 nm	常温 BaCl ₂ 溶液	[54]
	0.1 mol/L	6 ~ 4.5	0.33 nm	302 ~ 410K KBr 溶液	[31]
	1.2 mol/L	6	0.3316 ± 0.0004 nm	常温 CaBr ₂ 溶液	[55]
	2.0 mol/L	6	0.3342 ± 0.0006 nm	常温 CaBr ₂ 溶液	[55]
	6 mol/L	6 ~ 7.5	0.34 nm	常温 RbBr 溶液	[56]
	6	7.4	0.335 nm	常温 EmBr ₃ 溶液	[57]
I ⁻	0.5 mol/L	6 ~ 4.5	0.37 nm	300 ~ 433 K KI 溶液	[31]
	7 mol/L	6	0.360 nm	常温 NaI 溶液	[58]
	19.98	8.3	0.358 nm	常温 LiI 溶液	[59]
	19.98	7.7	0.358 nm	343 K LiI 溶液	[59]
	9.18	5.6	0.355 nm	常温 LiI 溶液	[59]
	9.18	4.7	0.359 nm	343 K LiI 溶液	[59]
	19.98	7.2	0.367 nm	常温 CsI 溶液	[59]
	19.98	8.2	0.360 nm	343KCsI 溶液	[59]
	9.99	6.8	0.372 nm	343 KCsI 溶液	[59]
	22.2 ~ 11.1	9.4 ~ 6.7	0.365 ~ 0.369 nm	常温 LiI 溶液	[60]
	5.5	8.9 ~ 6.1	0.376 nm	常温 NaI 溶液	[60]
	129.6 ~ 8.4	9.6 ~ 4.2	0.370 nm	常温 LiI, KI 溶液	[61]
	25.3	6.9	0.363 nm	常温 LiI 溶液	[62]
	18.5	-	0.382 nm	常温 CsI 溶液	[63]
	9.3	8.8	0.376 nm	常温 NaI 溶液	[63]

1.6 含氧酸根离子

含氧酸根是含有氧原子的原子团,由于离子中所含的原子不唯一,离子内部的原子之间、离子之间、溶剂水之间都会存在相互作用。因此含氧酸根离子在水溶液中的水合结构要比单原子离子复杂得多,前人对于含氧酸根的研究也相对较少。在应用 X 射线散射法对含氧酸根离子的研究成果中,得到的水合数和水合离子半径见表 6。从中可以看出,不同研究者得到的水合数结果相差较大,因此含氧酸根的水合结构还未能完全确定。

在含氧酸根离子中,较为常见的是 NO₃⁻ 和 SO₄²⁻,由于酸根离子中的原子与水分子之间的结合方式可能有多种,因此在这两种离子的研究中大多都应用了构建模型的方法,得到不同模型下离子的水合数、水合离子半径等数值。但对于具体哪种模型能更好地展现出离子的真实水合结构的问题还没有定论。

硝酸根中的 3 个氧原子都会和水中的氢原子形成微弱的氢键^[64]。只应用 X 射线散射法不易得到 NO₃⁻ 具体的水合数和水合离子半径等数值,但可以得到硝酸根之中的 N 原子和 O 原子与阳

离子 Na^+ 之间的距离^[65]。水合数和水合离子半径通常还需要构建相关模型进行计算^[66],如图2所示的模型 a, b^[67]。尽管由于模型不唯一而导致了结果的不一致性,但获得的数据足以证实 $\text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$ 相互作用的存在。

对硫酸根离子的研究也同样需要构建模型^[68],将计算得到的实验数据与前人得到的结果^[69, 70]进行了对比,得到了最佳模型和较为可靠的结果。在应用大角 X 射线散射、分子动力学模拟等方法对水合硫酸根离子在水溶液中的结构进行表征时^[71],实验无法区别硫酸根中的氧原子和水分子中的氧原子,因为 O - O 之间的距离基本一致。

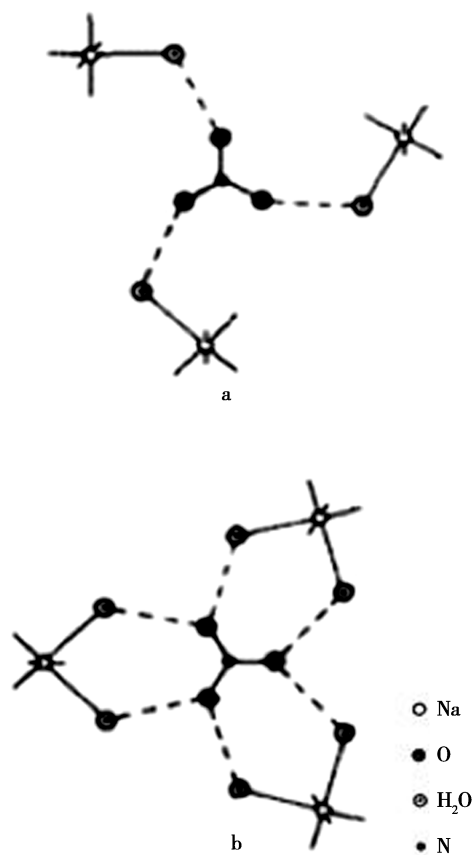


图2 钠离子水合结构示意图^[67]

Fig. 2 Schematic diagram of sodium ion hydration structure

房春晖等人^[28, 72]先后两次研究过 MgSO_4 水溶液的结构,两次研究均表明接触离子对的形成会降低硫酸根水合结构的对称性,但得到的水合数结果差距较大,原因是在过饱和 MgSO_4 溶液中

阴阳离子间形成了接触离子对, SO_4^{2-} 中的一个 O 与 Mg^{2+} 配位,导致与其配位的水分子数减少。Caminiti^[73]在研究 CdSO_4 溶液的结构时对 SO_4^{2-} 的水合结构进行了较为深入的探究,得到了其水合数、水合离子半径和 Cd - O - S 的键角,除此之外,他们还探究了温度对溶液结构的影响,结果显示只有 Cd - S 间的距离会随温度的升高而增加,其它原子间的距离基本不变。

ClO_4^- , CH_3COO^- 等其它含氧酸根离子在研究中也涉及^[26, 27, 42, 49],但绝大多数研究没有对它们的水合结构进行深入探讨,只有少数得到了水合离子半径等结构参数。在这些研究中,对含氧酸根离子内部各原子间的距离和键角的研究较多,含氧酸根自身结构较为复杂,由于各种原子间作用的影响,它的水合结构更加难以推断。

硼酸盐是一种较为特殊的含氧酸盐,在硼酸溶液中没有 HBO_3^{2-} 或 BO_3^{3-} 等高价阴离子存在,硼酸与其它碱性溶液反应生成的硼酸盐有很多种,同一种硼酸盐在水中的存在形式也有很多种,因此对硼酸盐溶液结构的研究是一项艰巨的任务。迄今为止,大部分研究硼酸盐的文献^[74]仅注重硼酸盐在水溶液中物种及其分布,对其水合结构的研究较少。

房春晖课题组应用 X 射线散射和量子化学计算研究等方法,对硼酸盐进行了较为详细和系统化的研究,致力于通过研究水溶液结构实现盐湖卤水资源的综合利用。他们研究过的硼酸盐包括五硼酸钠^[75-76]、四硼酸钾^[77-78]、偏硼酸钠^[79],探究了温度和浓度对硼酸盐结构的影响,得到了不同硼酸盐在水中的存在形式和分布状态。在五硼酸钠溶液中硼酸盐离子有 3 种存在形式 $\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_4^-$, $\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4^-$ 和 $\text{B}(\text{OH})_3$,温度和浓度的升高均有利于更高聚合多聚硼酸根离子的形成,浓度升高还会使硼酸盐离子第一水合层的水合数减小,高温高浓度的条件有利于形成钠离子与硼酸根之间的接触离子对,这与其它盐溶液的状况相似。硼酸盐在水中的形态太过复杂,X 射线散射法无法对其水合结构精确定位,只能以硼的总浓度计算,得到平均配位数和水合距离。

在研究三氧化二硼水合物的非晶结构时^[80],依靠径向分布函数只能解析出 3 个峰,其余 6 个运用了几何模型计算的方法对其进行进一步解

析,最终得到了准确的结构参数,证实了三氧化硼水合物的主要物种是带有一个支链的六元环,且对该六元环的结构也进行了精准的解析。该课题组对硼酸盐水溶液结构的研究总结了硼酸盐在水

溶液中的存在形式、化学平衡等方面,并介绍了多种研究硼酸盐结构的方法,其中着重对 X 射线散射法的优缺点进行了分析。总体而言,人们对含氧酸根离子的研究还较少,有待进一步探索。

表 6 不同溶液中含氧酸根离子的水合数和水合离子半径
Table 6 Hydration number and hydration radius of oxyacid ions in different aqueous solutions

溶质	摩尔比(H ₂ O: M)	水合数	水合离子半径 (M - O)	备注	参考文献
NO ₃ ⁻	6. 2	6. 7	0. 347 nm	Mn(NO ₃) ₂ · 6H ₂ O 水溶液	[48]
	8 mol/L	—	0. 3 506 nm	常温 NH ₄ NO ₃ 溶液	[66]
	9. 25	3	0. 314 nm	常温 NaNO ₃ 溶液(模型 a)	[67]
	9. 25	6	0. 345 nm	常温 NaNO ₃ 溶液(模型 b)	[67]
	6. 05	3	0. 312 nm	常温 NaNO ₃ 溶液(模型 a)	[67]
	6. 05	6	0. 339 nm	常温 NaNO ₃ 溶液(模型 b)	[67]
ClO ₄ ⁻	23. 2	8	0. 304 nm	常温 AgClO ₄ 溶液	[53]
	36. 3	—	0. 360 ~ 0. 365 nm	228,178K Sc(ClO ₄) ₃ 溶液	[64]
	138. 3	—	0. 360 ~ 0. 365 nm	298,323,368 K Sc(ClO ₄) ₃ 溶液	[64]
SO ₄ ²⁻	15. 6	6. 0	0. 373 nm	过饱和 MgSO ₄ 水溶液	[28]
	24. 97	8. 0	0. 382 nm	常温 MnSO ₄ 溶液(模型 A)	[68]
	24. 97	6. 9	0. 379 nm	常温 MnSO ₄ 溶液(模型 B)	[68]
	26. 82/13. 26	7. 4	0. 390 nm	常温 MnSO ₄ 溶液	[69]
	26. 70	9. 6	0. 392 nm	常温 NiSO ₄ 溶液(模型 A)	[68]
	26. 70	8. 1	0. 381 nm	常温 NiSO ₄ 溶液(模型 B)	[68]
	34. 39	12	0. 361 nm	常温 Li ₂ SO ₄ 溶液	[70]
	18. 04/37. 05	8 ~ 13	0. 393/0. 382 nm	常温 MgSO ₄ 水溶液	[72]
	2 mol/L	6. 9/6. 0	0. 389/0. 383 nm	282,335 K CdSO ₄ 水溶液	[73]
	30. 21 ~ 60. 21	3. 0/6. 0	0. 369 nm	298,323 K 五硼酸钠溶液	[75]
硼酸盐离子	25/20/15	4 ~ 9	0. 36 ~ 0. 38 nm	298,323 K 四硼酸钾溶液	[77]
	30 ~ 6	—	0. 29 ~ 0. 54 nm	常温四硼酸钾溶液	[78]
	1/3/5 mol/L	13. 9\14. 2\16. 1	0. 372 nm	偏硼酸钠水溶液	[79]

2 结 论

本文对多种阴阳离子进行分类,系统总结并对比了前人应用 X 射线散射法得到的结构参数和其对水中氢键结构的影响,如:同主族的元素,

随其原子序数的增加,水合离子半径也增大;周期表中相邻元素的水溶液结构十分相似;对同一种离子的水溶液而言,随着温度的升高水合数减小,水合离子半径则根据离子种类的不同呈现不同趋势;离子的水合数、水合离子半径随着浓度的升高而减小。这些微观结构上的规律能帮助人们更好

地把握溶液的宏观性质,进而利用这些规律和性质解决生产生活中的难题,比如研究溶解度与溶液结构之间的关系,对物质的分离提纯有着重要作用。虽然应用X射线散射法对水溶液结构的研究迄今为止已经取得了很大的进展,但仍存在许多值得进一步探究的问题:

1) 周期表中的相邻元素,如Zn,Co,Ni,用X射线散射法所测得的水合数和水合离子半径的值十分接近,当溶液中同时含有这样的几种离子时,如何将如此接近的水合离子半径从径向分布函数中解析出来,是研究中的一大难题。

2) 许多稀土元素离子在第一水合层附近的散射强度十分接近,因而通过第一水合层将其分离十分困难,有研究者推测这些离子散射强度的不同主要取决于第三水合层,因此对第二、三水合层的深入研究是未来的一个重要研究方向。

3) 多年来人们对水溶液结构的研究虽然涵盖了多种离子,但由于实验条件的不同,并不完全具有可比性,缺少对相同或相似离子的系统对比。全面系统地对不同体系水溶液结构进行研究是本领域亟待解决的问题。

4) 由于X射线散射法本身的局限性,它无法提供一些复杂阴离子详细的结构信息。例如在含氧酸根离子的研究中,仅靠X射线散射法得到原子间的距离并不能最终确定其复杂的水合结构,还需依靠计算机模拟的方法进行分析和运算。随着科学技术的发展,在如今的水溶液结构研究之中,分子动力学模拟的方法开始占有越来越重要的地位,将计算机模拟的方法与X射线散射法相结合是水溶液结构研究的必由之路。小角X射线散射(SAXS)也是研究液体样品的有力手段之一,可以在纳米尺度上得到溶液中粒子的形状、尺寸及其分布、界面层厚度、分形维数等信息,与在原子分子尺度上的散射信息互相补充。将其与X射线散射法结合起来使用,可以获得溶液结构更加全面完整的信息。近年越来越多的新方法开始应用于水溶液结构的研究中,这为今后溶液结构研究奠定了坚实的基础,有利于未来在溶液结构研究领域取得新的突破。

致谢 作者对上海光源林鹤老师等工作人员,中国科学院青海盐湖研究所房春晖、房艳、周

永全老师的无私帮助,表示衷心的感谢。同时感谢河北省自然科学基金(B2017202246, E2020202020),河北省高等学校科学技术研究项目(QN2019048)的支持。国家重点研究发展计划(2016YFB0600504),教育部创新团队发展计划(IRT14R14),河北省现代海洋化工技术协同创新中心(冀教科[2013]37号),河北工业大学本科教育教学改革研究项目(201903020)为本研究工作提供了额外支持。

参考文献:

- [1] 周永全,朱发岩,刘红艳,等. X射线及中子散射在溶液结构研究中的应用[J]. 盐湖研究,2020,28(3):1-17.
- [2] Bernal J D, Fowler R H. A theory of water and ionic solution, with particular reference to hydrogen and hydroxyl ions [J]. J. Chem. Phys, 1933, 1(8): 515-548.
- [3] Morgan J, Warren B E. X-Ray Analysis of the Structure of Water [J]. J. Chem. Phys, 1938, 6(11): 666-673.
- [4] Narten A H. Diffraction Pattern and Structure of Aqueous Ammonium Halide Solutions [J]. The Journal of Physical Chemistry, 1970, 74(4): 765-768.
- [5] Narten A H, Danford M D, Levy H A. X-ray diffraction study of liquid water in the temperature range 4-200 °C [J]. Discuss. Faraday Soc, 1967(43): 97-107.
- [6] Narten A H. Diffraction Pattern and Structure of the System Water-Ammonia at 4 °C [J]. J. Chem. Phys, 1968(49): 1692-1696.
- [7] Narten A H, Levy H A. Observed Diffraction Pattern and Proposed Models of Liquid Water [J]. Science, 1969, 165(3892): 447-454.
- [8] Narten A H, Lindenbaum S. Diffraction Pattern and Structure of the System Tetra-n-butylammonium Fluoride-Water at 25 °C [J]. J. Chem. Phys, 1969, 51(3): 1108-1112.
- [9] 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(11): 1393-1397.
- [10] Bouazizi S, Nasr S. Local order in aqueous lithium chloride solutions as studied by X-ray scattering and molecular dynamics simulations [J]. J. Mol. Struct, 2007, 837(1): 206-213.
- [11] Bouazizi S, Nasr S. Structure investigations of high concentrated aqueous LiCl solutions: X-ray scattering and MD simulations approach [J]. J. Mol. Struct, 2008, 875(1): 121-129.
- [12] Bouazizi S, Nasr S. Concentration effects on aqueous lithium chloride solutions. Molecular dynamics simulations and X-ray scattering studies [J]. J. Mol. Liq, 2014(197): 77-83.
- [13] Harsányi I, Temleitner L, Beunee B, et al. Neutron and X-ray diffraction measurements on highly concentrated aqueous LiCl solutions [J]. J. Mol. Liq, 2012(165): 94-100.

- [14] 徐继香, 房艳, 房春晖. X 射线衍射法测定 Na_2SO_4 水溶液结构[J]. 科学通报, 2009, 54(7): 876–880.
- [15] 李非, 韩镇, 李栋婵, 等. $\theta-2\theta$ 型 X 射线衍射仪测定水溶液的结构[J]. 分析实验室, 2014, 33(9): 1072–1076.
- [16] Smimov P R, Trostin V N. Russian. Structure of the nearest surrounding of the Na^+ ion in aqueous solutions of its salts[J]. J. Gen. Chem +, 2007, 77(5): 844–850.
- [17] 刘子禹. 氯化钾水溶液结构的研究[D]. 河北工业大学硕士论文, 2010.
- [18] 袁俊生, 刘子禹, 李非, 等. 利用 X 射线衍射和拉曼光谱法对 KCl 和 NaCl 混合溶液微观结构的研究[J]. 物理化学学报, 2016, 32(5): 1143–1150.
- [19] Waluyo I, Nordlund D, Bergmann U, *et al.* A different view of structure – making and structure – breaking in alkali halide aqueous solutions through X – ray absorption spectroscopy[J]. J. Chem. Phys., 2014, 140(24): 244506.
- [20] Pham V T, Fulton J L. Ion – pairing in aqueous CaCl_2 and RbBr solutions; Simultaneous structural refinement of XAFS and XRD data[J]. J. Chem. Phys., 2013, 138(4): 044201.
- [21] Pham V T, Fulton J L. High – resolution Measurement of Contact Ion – pair Structures in Aqueous RbCl Solutions from the Simultaneous Corefinesment of their Rb and Cl K – edge XAFS and XRD Spectra[J]. J. Solution. Chem., 2016, 45(7): 1061–1070.
- [22] Pham V T, Fulton J L. Contact ion – pair structure in concentrated cesium chloride aqueous solutions; An extended X – ray absorption fine structure study Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena [J]. J. Electron. Spectrosc., 2018(229): 20–25.
- [23] Zhou Y, Soga Y, Yamaguchi T, *et al.* Structure of Aqueous RbCl and CsCl Solutions Using X – Ray Scattering and Empirical Potential Structure Refinement Modelling [J]. Acta Phys. – Chim. Sin., 2018, 34(5): 483–491.
- [24] Mile V, Gereben O, Kohara S, *et al.* On the structure of aqueous cesium bromide solutions; Diffraction experiments, molecular dynamics simulations and Reverse Monte Carlo modeling[J]. J. Mol. Liq., 2010, 157(1): 36–42.
- [25] Smimov P R, Trostin V N. Trostin Structural Parameters of Hydration of Be^{2+} and Mg^{2+} Ions in Aqueous Solutions of Their Salts[J]. Russ. J. Gen. Chem +, 2008, 78(9): 1643–1649.
- [26] Caminiti R, Cerioni G, Crisponi G, *et al.* An X – ray and NMR Study on Cerium(III) and Magnesium(II) Perchlorate Solutions [J]. Z. Naturforsch., 1988, 43a(4): 317–325.
- [27] Caminiti R, Cucca P, Monduzzi M, *et al.* Divalent metal – acetate complexes in concentrated aqueous solutions. An X – ray diffraction and NMR spectroscopy study [J]. J. Chem. Phys., 1984, 81(1): 543–551.
- [28] 房春晖, 房艳, 郭亚梅, 等. 过饱和 MgSO_4 溶液结构的 X 射线衍射研究[J]. 化学学报, 2004, 62(3): 268–273.
- [29] Fulton J L, Chen Y S, Heald S M. Hydration and contact ion pairing of Ca^{2+} with Cl^- in supercritical aqueous solution[J]. J. Chem. Phys., 2006, 125(9): 094507.
- [30] Tongraar A, Jiraroj T, Rujirawat S, *et al.* Structure of the hydrated Ca^{2+} and Cl^- : Combined X – ray absorption measurements and QM/MM MD simulations study [J]. Phys. Chem. Chem. Phys., 2010, 12(36): 10876–10887.
- [31] Shibukawa M, Harada M, Okada T, *et al.* X – Ray absorption fine structure spectroscopy studies of thermal effects on ion – exchange equilibria[J]. RSC Adv., 2012(2): 8985–8991.
- [32] 房春晖, 山口敏男, 脇田久伸, 等. $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 水溶液结构的 X 射线衍射研究[J]. 科学通报, 1996, 41(1): 29–31.
- [33] Caminiti R, Cucca P, Pintori T. Hydration and Ion – pairing in concentrated aqueous manganese (II) nitrate solutions [J]. J. Chem Phys., 1984, 88(1): 155–161.
- [34] D’Angelo P, Barone V, Chillemi G, *et al.* Hydrogen and Higher Shell Contributions in Zn^{2+} , Ni^{2+} and Co^{2+} Aqueous Solutions; An X – ray Absorption Fine Structure and Molecular Dynamics Study [J]. J. Am. Chem. Soc., 2002, 124(9): 1958–1967.
- [35] Wang W H, Zhao L, Yan B, *et al.* Effects of concentration and freeze – thaw on the first hydration shell structure of Zn^{2+} ions [J]. Transactions of Tianjin University, 2011(17): 381–385.
- [36] 王文华. Cu(II) 水溶液的微观结构及其对铜离子跨膜行为的影响研究[D]. 天津大学博士论文, 2015.
- [37] Caminiti R, Licheri G, Piccaluga G, *et al.* Hydration water – external water interactions around Cr^{3+} ions [J]. J. Chem. Phys., 1978, 69(1): 1–4.
- [38] Caminiti R, Licheri G, Piccaluga G, *et al.* Solute structuring in aqueous $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$ [J]. J. Chem. Phys., 1976, 65(8): 3134–3138.
- [39] Caminiti R, Licheri G, Piccaluga G, *et al.* X – ray diffraction study of $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ aqueous solutions [J]. Chem. Phys., 1977, 19(3): 371–376.
- [40] Shannon R D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides [J]. J. Acta Cryst., 1976(A32): 751–767.
- [41] Sandstrom M, Neilson G W, Johansson G, *et al.* Ag^+ hydration in perchlorate solution [J]. J. Phys. C: Solid State Phys., 1985(18): L1115–L1121.
- [42] Persson I, Nilsson K B. Coordination Chemistry of the Solvated Silver(I) Ion in the Oxygen Donor Solvents Water, Dimethyl Sulfoxide, and N, N’ – Dimethylpropyleneurea [J]. Inorg. Chem., 2006, 45(18): 7428–7434.
- [43] Bowron D T, Diaz – Moreno S. Diaz – Moreno. Local Structure Refinement of Disordered Material Models; Ion Pairing and Structure in YCl_3 Aqueous Solutions [J]. J. Phys. Chem. B, 2007, 111(39): 11393–11399.
- [44] Grechin O V, Smimov P R. Ion coordination in aqueous solutions of cerium nitrate from X – ray diffraction data [J].

- Russ. J. Coord. Chem, 2015, 41(1): 47–50.
- [45] Smirnov P R, Grechin O V, Kritskii I L. Structure of the solvation spheres of ions in aqueous solutions of LuCl_3 according to X-ray diffraction data [J]. Russ. J. Phys. Chem. A, 2015, 89(4): 630–633.
- [46] Smirnov P R, Grechin O V. Coordination of ions in aqueous solutions of dysprosium chloride according to X-ray diffraction data [J]. Russ. J. Coord. Chem, 2014, 40(2): 84–87.
- [47] Smirnov P R, Grechin O V, Trostin V N. Concentration Dependence of the Structure of Aqueous Solutions of Samarium Trichloride According to X-ray Diffraction [J]. Russ. J. Phys. Chem. A, 2013, 87(5): 756–759.
- [48] Yamaguchi T, Niihara M, Takamuku T, *et al.* Scandium (III) hydration in aqueous solution from X-ray diffraction and X-ray absorption fine structure measurements [J]. Chem. Phys. Lett, 1997, 274(5): 485–490.
- [49] Smirnov P, Wakita H, Yamaguchi T. X-ray Diffraction Study on Aqueous Scandium (III) Perchlorate and Chloride Solutions over the Temperature Range –45 to 95 °C [J]. J. Phys. Chem. B, 1998, 102(2): 4802–4808.
- [50] Smirnov P R, Grechin O V. Comparative Structural Characteristic of Aqueous Lanthanide Chloride Solutions at 1:40 Molar Ratio from X-ray Diffraction Data [J]. Russ. J. Inorg. Chem, 2018, 63(5): 665–669.
- [51] Nikologorskaya E L, Kuznetsov V V, Grechin O V, *et al.* X-ray diffraction study of anion hydration in solutions of potassium halides [J]. J. Russ. J. Inorg. Chem, 2000(45): 1904–1911.
- [52] D'Angelo P, Persson I. Structure of the hydrated and dimethyl sulfoxide solvated rubidium ions in solution [J]. Inorg. Chem, 2004, 43(11): 3543–3549.
- [53] Terekhova D S, Ryss A L, Radchenko I V. X-ray diffraction study of aqueous solutions of ammonium and potassium fluorides [J]. J. Struct. Chem, 1970, 10(5): 807–810.
- [54] Cummings S, Enderby J E, Neilson G W, *et al.* Chloride ions in aqueous solutions [J]. Nature, 1980, 287: 714–716.
- [55] Licheri G, Piccaluga G, Pinna G. X-ray diffraction study of CaBr_2 aqueous solutions [J]. J. Chem. Phys, 1975, 63(10): 4412–4414.
- [56] Ramos S, Barnes A C, Neilson G W, *et al.* The hydration structure of Br^- from anomalous X-ray diffraction [J]. J. Phys. Condens. Mat, 2000, 12(8A): A203–A208.
- [57] Beudert R, Bertagnoli H, Zeller M. Ion-ion and ion-water interactions in an aqueous solution of erbium bromide (ErBr_3). A differential anomalous X-ray scattering study [J]. J. Chem. Phys, 1997, 106(21): 8841–8848.
- [58] Masunobu M, Hitoshi O. An X-ray Diffraction Study of a Concentrated Aqueous Sodium Iodide Solution [J]. J. B. Chem. Soc. Jpn, 1975, 48(12): 3755–3756.
- [59] Tamura Y, Yamaguchi T, Okada I, *et al.* An X-ray Diffraction Study on the Structure of Concentrated Aqueous Caesium Iodide and Lithium Iodide Solutions [J]. Z. Naturforsch A, 1987, 42(4): 367–376.
- [60] Lawrence R M, Kruh R F. X-ray Diffraction Studies of Aqueous Alkali-Metal Halide Solutions [J]. J. Chem. Phys, 1967, 47(11): 4758–4765.
- [61] Fishkis M Y, Soboleva T E. X-ray structural investigation of aqueous solutions of KI and LiI [J]. J. Struct. Chem, 1974, 15(2): 175–180.
- [62] Radnai T, Pálkás G, Szász G I, *et al.* The Second Hydration Shell of Li^+ in Aqueous LiI from X-Ray and MD Studies [J]. Z. Naturforsch, 1981, 36a(10): 1076–1082.
- [63] Ramos S, Neilson G W, Barnes A C, *et al.* An anomalous X-ray diffraction study of the hydration structures of Cs^+ and I^- in concentrated solutions [J]. J. Chem. Phys, 2005, 123(21): 214501.
- [64] Payzant J D, Yamdagni R, Kebarle. Hydration of CN^- , NO_2^- , NO_3^- , and OH^- in the Gas Phase [J]. P. Can. J. Chem, 1971, 49(20): 3308–3314.
- [65] Megyes T, Bálint S, Peter E, *et al.* Solution Structure of NaNO_3 in Water: Diffraction and Molecular Dynamics Simulation Study [J]. J. Phys. Chem. B, 2009, 113(13): 4054–4064.
- [66] Caminiti R, Licheri G, Piccaluga G, *et al.* On $\text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$ interactions in aqueous solutions [J]. J. Chem. Phys, 1978, 68(4): 1967.
- [67] Caminiti R, Licheri G, Paschina G, *et al.* Interactions and structure in aqueous NaNO_3 solutions [J]. J. Chem. Phys, 1980, 72(8): 4522–4528.
- [68] Licheri G, Paschina G, Piccaluga G, *et al.* X-ray diffraction study of aqueous solutions of NiSO_4 and MnSO_4 [J]. J. Chem. Phys, 1984, 81(12): 6059–6063.
- [69] Caminiti R. X-ray diffraction study on $\text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$ interactions in the presence of nickel and magnesium ions [J]. J. Chem. Phys. Lett, 1982, 88(1): 103–108.
- [70] Caminiti R, Marongiu G, Paschina G. Z. A Comparative X-ray Diffraction Study of Aqueous MnSO_4 and Crystals of $\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ [J]. Naturforsch A, 1982, 37a(6): 581–586.
- [71] Vchirawongkwin V, Rode B M, Persson I. Structure and Dynamics of Sulfate Ion in Aqueous Solutions An ab initio QMCF MD Simulation and Large Angle X-ray Scattering Study [J]. J. Phys. Chem. B, 2007, 111(16): 4150–4155.
- [72] Cao L D, Fang Y, Fang C H. Structure of MgSO_4 in Concentrated Aqueous Solutions by X-ray Diffraction [J]. Chem. Res. Chinese U, 2011, 27(3): 490–495.
- [73] Caminiti R. An X-ray Diffraction Study on an Aqueous Solution of CdSO_4 at 9 and 62 °C [J]. Z. Naturforsch, 1981, 36a(10): 1062–1066.
- [74] Tsuyumoto I, Oshio T, Katayama K. Preparation of highly concentrated aqueous solution of sodium borate [J]. Inorg. Chem. Commun, 2007, 10(1): 20–22.
- [75] 周永全, 房春晖, 房艳. 过饱和五硼酸钠溶液结构 [J]. 物

- 理化学学报,2010,26(9):2323–2330.
- [76] 周永全. 硼酸钠水溶液结构及性质[D]. 中国科学院研究生院硕士论文,2010.
- [77] 朱发岩,房春晖,房艳,等. 四硼酸钾水溶液结构[J]. 化学学报,2012,70(4):445–452.
- [78] Zhu F Y, Yamaguchi T, Yoshida K, *et al.* Ion hydration and association in aqueous potassium tetrahydroxyborate solutions [J]. *Analyst*,2020,145(6):2245–2255.
- [79] Zhou Y Q, Higa S, Fang C H, *et al.* $B(OH)_4^-$ hydration and association in sodium metaborate solutions by X-ray diffraction and empirical potential structure refinement [J]. *Phys. Chem. Chem. Phys.*,2017,19(40):27878–27887.
- [80] 周永全,房艳,曹领帝,等. 三氧化二硼和五硼酸钠水合物非晶结构[J]. 化学学报,2011,69(1):46–52.

Application of X – ray Scattering in the Study of Inorganic Salt Solution Structure

LI Fei^{1,2}, FENG Ming – yuan¹, REN Yue¹, FU Wan – ying¹,

LI Shi – hang¹, XU Jia – qi¹, YUAN Jun – sheng^{1,2}

(1. School of Chemical Engineering and Technology, Hebei University of Technology, Tianjin, 300130, China;

2. Engineering Research Center of Seawater Utilization Technology of Ministry of Education, Tianjin, 300130, China)

Abstract: The X – ray scattering technique is a powerful tool for the study of solution structures. It is a method with a long history used to study the solution microstructure. In recent years, with the rapid development of science and technology, X – ray scattering is becoming more and more mature. The specific structural parameters can be obtained from the radial distribution function of X – ray scattering. Therefore, this method has been widely used in the study of solution structure. Many scholars have studied the solvation of various ions in water by X – ray scattering. They have made great achievements, including the determinations of hydration numbers and hydration radius of different ions, as well as the effect of temperature, concentration, pressure and other factors on the ion hydration structures. Besides, the second hydration layer is also involved in some of these studies. In this paper, the research objects are classified according to the alkali metal ions, alkali – earth metal ions, heavy metal ions, rare earth ions, halogen ions, oxyacid ions. And the results obtained by X – ray scattering in the solution structure are summarized. On the basis of a systematic summary of these results, the present situation of the study on the structure of aqueous solution by X – ray scattering is analyzed, and the prospect of this field is discussed.

Key words: X – ray scattering; Solution structure; Solvation; Contact ion pairs