新型无机离子交换剂焦磷亚硒酸 锡的结构研究——径向分布函数法

姚松年	刘	加	程介克
	· · ·	/	

(武汉大学分析测试中心) (武汉大学化学系)

本文报道了应用径向分布函数(RDF)法研究非晶态无机离子交换剂焦磷亚硒 酸锡的结构。由RDF的峰位、谷位等数据计算出该化合物中原子间的距离、平均配 位数及短程有序畴等。讨论了焦磷亚硒酸锡的结构参数与离子交换剂选择性间的关 系。

关键词:无机离子交换剂 焦磷亚硒酸锡 径向分布函数法

焦磷亚硒酸锡是新合成的一种交换容量大、化学稳定性和热稳定性好的无定形无机 离子交换剂⁽¹⁾。由X-射线结构分析证实焦磷亚硒酸锡是一种在结构上呈现长程无序、 短程有序的非晶态化合物。为了获得其结构与性能之间的关系。我们采用径向分布函数 (RDF)法进行了结构参数的测定。用 RDF 方法对非晶态无机离子交换剂结构的研究 尚少见。许康发等⁽²⁾曾测定了焦磷酸锡的径向分布函数。本文报道通过X-射线衍射分 析方法测定焦磷亚硒酸锡的干涉函数、全约化分布函数、双体相关函数以及径向分布函 数,获得了焦磷亚硒酸锡的结构与其选择性参数间的关系,有关原子间距离、平均配位 数、短程有序畴等结构信息。

实验方法

将制备的焦磷亚硒酸 锡〔(15SnO·8OH)·10H₂P₂O₇·2HSeO₃]_a·5nH₂O⁽¹⁾ 用玛瑙研钵研勾(粒度小于250目)。在日本理学公司 D/max-rA 型旋转阳极X-射线 衍射 仪上进行结构测定,发现其衍射谱图是一弥散的宽峰(图1)。继而又对其进行 RDF 测定。测试条件为钼靶(Mo),管压50kV,管流180mA,使用石墨单色器、脉高分析器、闪烁计数管,采用步阶扫描变换狭缝,分段交迭,定时计数方法收集强度数据,每测试点的累积计数不低于10⁴。不同2 θ 范围的狭缝、步宽、计数时间等 测试条件见表 1。

Table 1 Some Conditions of Measurement for X-Ray Diffractometer					
)° 25°—5°					
1/2^					
1/2°					
n 0.15mm					
n 0.45mm					
0.1°					
10(s)					
n					

赛1 衍射仪上的测试条件

数据处理

按文献〔3〕提供的处理方法,对所收集到的I测(20)数据进行五点三次平滑 和 抛 物 线插值处理后,采用 $I_{\ddagger tat +} = I_{\bullet}(Z - \Sigma f_{1}^{2})$ (式中Z为原子序数, f_{1} 为样品中各原子散 射因子), $A_{W\psi} = \frac{1}{2\mu} (\mu)$ 样品线吸收系数), $P_{偏振} = \frac{1 + \cos^2 2\alpha \cdot \cos^2 2\theta}{1 + c}$ (式 中 α 为石墨单色器的布拉格角 α = 12.15°, 由于单色器在衍射束 光 路, 故 c = 1)等 公 式将非相干散射、样品吸收和偏振等影响因素从所测衍射强度中扣除,得到 I_样(20)= $\frac{I_{ijj}(2\theta)}{P \cdot \Lambda}$ 。令 $S = \frac{4\pi \sin \theta}{\lambda}$ 将 $I_{\vec{k}}(2\theta)$ 经坐标变换后得到 $I_{\vec{k}}(S)$,式中 $\lambda = 0.07107 \text{ nm}$ 为 MoKa线的波长,并采用高角法对强度数据进行标准化处理,标准化因子为

$$\beta = -\frac{\int_{S_{\min}}^{S_{\max}} (f^2 + I_{\max} + I_{in}) ds}{\int_{S_{\min}}^{S_{\max}} I_{\frac{1}{2}} (s) ds}$$

式中 S_{min} 是 $I_{(m)}$ (s)曲线只有微小波动时的最小值, S_{max} 是实验测得的最大 S值, I_m ,是多次散射强度, I_i 。是非弹性散射强度。经标准化后的试样散射强度,按下式求算散 射干涉强度I(s)

$$I_{(S)} = 1 + \frac{\beta I_{\#}(S) - (f^2) - I_{com}(S)}{(f)^2}$$

式中 (f²)为试样各组元的原子散射因子平方和, (f)²为试样各组元平均原子散射 因子的平方,而 $I_{oom}(s)$ 为康普顿散射强度。按 $I(s) = 1 + 4\pi \int_{-\infty}^{a} r^2 [\rho(r) - \rho_{a}] - \frac{\sin sr}{sr} dr$ 进行 Fourier变换,得到在一维空间中的全约化分布函数G(r):

$$G(\mathbf{r}) = \frac{2}{\pi} \int_{0}^{\mathbf{a}} S[I(s) - 1] \sin sr \, d\mathbf{r} \cdot e^{-a^{2}s^{2}}$$

式中 $e^{-a^2 s^2}$ 是为抑制截正效应而引入的收敛因子,此处 a^2 取值为 0.012。由 G(r)可求得全径向分布函数RDF以及双体相关函数g(r):

$$RDF = 4\pi r^2 \rho_4 + rG(r) \qquad \qquad g(r) = 1 + -\frac{G(r)}{4\pi r \rho_4}$$

式中 ρ_a 为样品的平均原子密度即单位体积中样品的原子数。 $\rho_s = \frac{\rho_m \sum A_m Avo}{M}$ 式中 ρ_m 为试样质量密度, $\sum \Lambda_m$ 为样品中各元素的原子数之和, Avo为Avogadro常数, M为试样分子量。

全部数据均在Apple I型微机上处理,结果见图2-5。







图 2 焦磷亚硒酸锡的干涉函数 Fig. 2 Interference function for SSPP





结果讨论

从RDF及g(r)曲线我们可以得到非晶态焦磷亚硒酸锡的部分结构信息,现列于表2 中。

表 2 焦磷亚硒酸锡的结构信息

Table 2 Structure Information of SSPP

peak position No	1	2	3	4	5
peak position of g(r) (nm)	9.198	0.345	0.422	0.495	0.655
peak position of RDF (nm)	0.198	0.347	0.425	0.495	0.655
valley position No.	1	2	3	4	5
valley position of g(r) (nm)	0.125	0.275	0.545		
valley position of RDF (nm)	≤0.125	0.275	0.545		

注;按文献〔3〕方法由RDF曲线第一峰面积计算配位数为5.39。

note: Coordination number caculated by area under the first peak of

RDF is 5. 39.

为了比较各元素对衍射强度的影响, 焦磷亚硒酸锡中各元素的原子散射 因 素⁽³⁾及 根据化学式〔(15SnO·8OH)·10H₂P₂O₇·2HSeO₃〕 $_{\circ}$ ·5nH₂O⁽¹⁾算出的原子百分数 列 于表 3。

表 3 各原子散射因素及原子百分数

Table 3 Atomic Scattering Factor and Atom Percentage

element percentage	atom	atomi	c scattering fa	actor, $\sin\theta/\lambda$ (nm ⁻¹)
	2	4	6	8	
Sn	8.8%	40.17	30.26	25.56	18.93
Se	1.2%	26.42	19.28	14.69	11.63
Р	11.7%	10.34	7.54	5.83	4.22
0	60.8%	5 .6 3	3.01	1.94	1.57
Н	17.5%	0.48	0.13	0.04	0.02

由表 3 可见Sn的原子散射因素最大,对衍射强度作主要贡献, Se的原子散射因素虽 大,但由于原子百分数很小,故其贡献也小,而O原子的散射因素虽然不大,但原子百 分数很大,因此对衍射强度贡献也大; P的贡献适中,而H的贡献就要小些。

为了推算焦磷亚硒酸锡中各原子的排布情况,将有关原子的共价半径列于表 4⁽⁴⁾。

表 4 某些原子的共价半径

Table 4	Covalent	Radii	of	Some	Atoms
---------	----------	-------	----	------	-------

atom	Sn	Zr	О	Р	Se
covalent radius(nm)	0.140	0.145	0.074	0.110	0.117

在g(r)曲线上, r = 0.198nm处有一峰,说明在距任意原子中心 0.198nm处找到原 子的几率很大。显然存在Sn-O键,根据 Schomaker 公式(*)两个异原子的 共价键的键 长应等于两原子共价半径之和减去二者电负性差值的0.09倍。因此,

 $r_{S_{n-0}} = r_{S_n} + r_0 - 0.09(x_0 - x_{S_n}) = 0.140 + 0.074 - 0.09(0.350 - 0.172) = 0.198$ nm

与实验值相当接近。此外,根据 RDF 曲线第一峰面积可推算得每个锡原子周围的氧以 及每个氧原子周围的锡的平均配位数为5.39。

g(r)曲线上第二峰表明距任意原子中心0.345nm处原子密度较大,从RDF曲线上, 也可看出在0.32~0.36nm范围内,径向分布函数均大于平均原子密度曲线,说明 0.345nm处的峰是由几个峰迭加而成。主要因为有Sn-O-Sn、Sn-O-P和Sn-O-Se键 的存在。我们这种分析可以从下列计算证实。Wells⁽⁴)曾指出,当氧原子与其他原子 形成两个单键时,其键角一般在120°~130°之间。使用尝试法,若设Sn-O-Sn中键角 为122°,则Sn与Sn的间距为2($r_{Sn-O} \cdot sin - \frac{122^{\circ}}{2}$)=0.346 nm,同网若设Sn-O-Se中键角 为128°,则Sn与Se问距为 $\sqrt{r_{sn-O} + r_{O-Sn} - 2r_{Sn-O}r_{O-S} \cos 128^{\circ}} = 0.348 nm,式中r_{O-Sn} = r_{O} + r_{Sn} - 0.09(X_{o} + X_{Sn}) = 0.074 + 0.117 - 0.09(0.35 - 0.24) = 0.181 nm。若设Sn-O-P 中$ $键角为130°,则Sn与P 间距为<math>\sqrt{r_{sn-O} + r_{O-P}^{\circ} - 2r_{Sn-O}r_{O-P} \cos 130^{\circ}} = 0.336 nm,式中r_{O-P} = 0.074 + 0.110 - 0.09(0.35 - 0.21) = 0.1714 nm。$



图 6 原子间距示意图 Fig. 6 Schematic diagram of distance between atoms

已证实上述的估算结果与RDF实验分析的一致,即在r=0.345nm附近具有较大的 原子密度。

至于第三至第五峰,由于涉及较长的链,且链上各原子不一定在同一平面,估算原

55

子间距就有困难。但一般说,链愈长,弯曲程度愈严重。Clearfield在α-ZrP的单晶结构研究中曾测得锆氧磷链Zr-O-P-Zr结构中原子间距为0.524nm,与按直线模型以共价半径之和计算为0.806nm相差甚远,说明有空间弯曲。而锡原子的共价半径与 結相近,价数相同,且在焦磷亚硒酸锡的组成原子中原子散射因素又最大,估计有锡氧磷键存在(Sn-O-P-O-P-O-Sn),否则在0.655nm处不可能具有较强的g(r)峰出现。 至于第三峰位(r=0.422nm)和第四峰位(r=0.495nm),则可能是Sn-O-P-O 和Sn-O-P-O-P等键中 Sn 和另一端的O和P之间的距离。根据有序畴定义,g(r)的 波动在1±0.02范围内的微弱峰处的 r 值为短程有序畴半径。从g(r)曲线上可见焦磷亚 硒酸锡的短程有序畴为0.96nm,比焦磷酸锡(0.85nm)为大,说明亚硒酸根的加入使 得焦磷亚硒酸锡的结构单元变大,有序畴增大。

我们还发现g(r)和 RDF 曲线中谷位与交换剂的选择性有一定联系。根据 焦磷酸 锡(⁶)、焦磷亚硒酸锡⁽¹⁾与碱金属、碱土金属离子的交换容量曾提出离子交换容量IEC (meq/g) = A·Z·log r^2 + BZ + e 这样一个经验公式,此处r₀是一个与交换剂结 构有关的选择参数,对焦磷亚硒酸锡r₀ = 0.125nm,它对Ag⁺、Pb²⁺等离子具有高的选择性⁽¹⁾。在分析焦磷亚硒酸锡的RDF 和g(r)曲线时发现曲线的第一、二、三谷位离曲 线的坐标原点(平均原子中心定为坐标原点)分别为0.125nm、0.278nm、0.545nm 处。由文献〔3〕可知g(r)曲线的谷位表示在此处找到原子的几率很小,从图可知,第二谷位处其原子密度较之交换剂的平均原子密度小得多。从统计意义说离平均原子中心约 0.278nm处的空间找到原子的几率比其他各处为小。而由焦磷酸锡的RDF,g(r)曲线可 知,其第二谷位在0.26nm处,比焦磷亚硒酸锡要小。而焦磷亚硒酸锡 对离子半径为 0.125nm的离子选择性好,焦磷酸锡对离子半径为 0.10nm的离子选择性好。看来 r₀与g(r)曲线上的谷位有某种对应关系,这种关系的具体表述形式以及内在联系的基础值得 进一步探讨。

致谢: 谨向为此文的数据处理提供协助的物理系研究生曹建同志表示感谢。

参考文献

- 〔1〕刘旭、刘锦春、程介克,高等学校化学学报,7(5),(1986)。
- 〔2〕许廉发、陈二周,武汉大学学报,分析化学专问,75(1985)。
- 〔3〕黄胜涛主编, 固体 x-射线学(一), 高等教育出版社(1985).
- (4) Wells A.F., Structural Inorganic Chemistry, Third Edition, Oxford Univ.Press (1962).
- 〔5〕徐鸣、刘旭、刘良斌、刘锦春、程介克,中国希土学报,3(3),82(1985).

坣

STUDIES ON STRUCTURE OF NEW INORGANIC ION EXCHANGER-STANNIC SELENOPYRO-PHOSPHATE USING RDF METHOD

Yao Songnian

(Centre of analyse and measurement, Wuhan University)

Liu Xu Cheng Jieke

(Department of Chemistry, Wuhan University)

In the prerent paper, an investigation of the structure of an amorphous inorganic ion exchanger—stannic selenopyrophosphate by means of determination of its radial distribution function (RDF) was reported. The structural parameters such as the interatomic distances and mean coordination number of the compound were obtained. The relation between the structural parameters and the selectivity of ion exchange of the stannic selenopyrophosphate has been also discussed.

Keywords inorganic ion exchanger stannic selenopyrophosphate RDF method