

KLiSO₄ (C₆^h) 结构中 Li 原子位置的测定

古 元 新

(中国科学院物理研究所)

1982 年 10 月 21 日收到

提 要

Bradley 在 1925 年所定出 KLiSO₄ 室温相的结构为 C₆^h, 但其中的 Li 原子位置并非测定的, 而是推断为在三次轴上有较大的空隙处^[1]. 这一位置与晶体学一般成键理论的认识是有矛盾的, 因而最近有人提出了异议^[2]. 我们重新测定了这一晶体结构, 特别是实测了 Li 原子的位置.

新定出的 KLiSO₄ 晶体结构中的 Li 原子位置是: $x = 1/3, y = 2/3, z = 0.1797(16)$. 而 Bradley 所推断的 Li 原子位置是: $x = 1/3, y = 2/3, z = 0.3488$. 前者与文献 [8] 中估算值相接近. 新定出的 Li 原子位置与近邻 O 原子构成了键长约在 1.9 Å 左右的 Li—O 四面体.

一、引 言

KLiSO₄ 的晶体结构, 早在 1925 年 Bradley 用粉末法测定过^[1]. 其结果如图 1 和图 2 所示.

近年来, 国内外许多科学家对 KLiSO₄ 晶体给以新的关注, 从多方面进行了研究^[2-8].

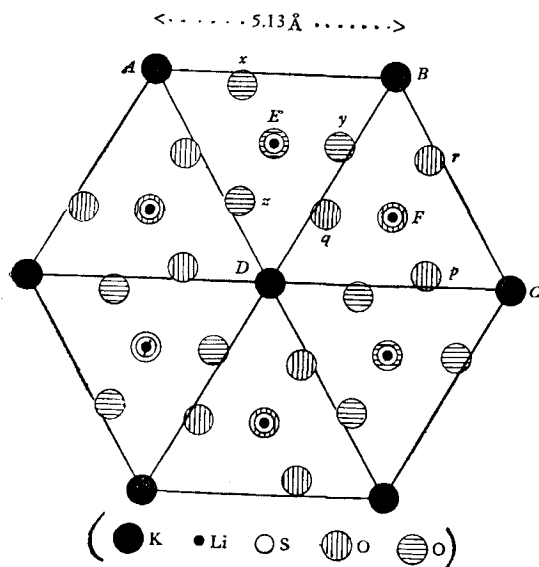


图 1

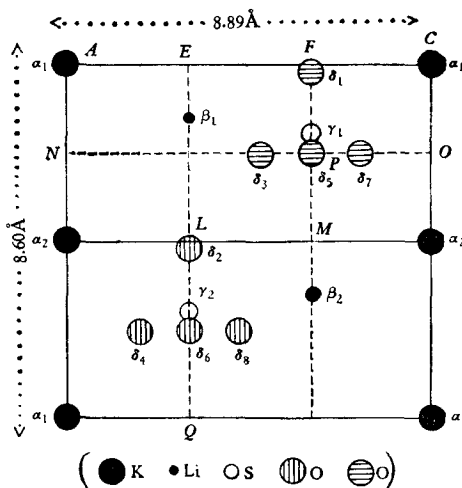


图 2

他们的研究都依据了文献[1]中的结果。近来,孟庆安等人根据他们从用 NMR 研究相变得到的启示并采取点电荷模型计算势场的结果,对旧日推断的 Li 原子位置提出了异议^[8]。为此,我们重新测定了 KLiSO_4 的晶体结构,特别是实测了 Li 原子的位置。所得结果表明,孟庆安等人的估计是对的。

二、衍射强度数据的收集和处理

测定结构所用的单晶样品由本所晶体学室溶液晶体生长组提供。

取 $0.12 \times 0.10 \times 0.15 \text{ mm}^3$ 左右的单晶样品,在 PW-1100 四圆衍射仪上收集强度数据,选用 MoK_α 特征谱线,掠射角范围为 $2.5-32.5^\circ$,选用石墨单色器 ($\theta_M = 6.08^\circ$),选择 (124) 和 ($\bar{2}34$) 为参考反射。

KLiSO_4 的空间群为 $C_6^2-P6_3$ 。新定晶胞参数为: $a = b = 5.154(3) \text{ \AA}$, $c = 8.648(4) \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$; $c/a = 1.6779:1$, 晶胞体积 $v = 198.95 \text{ \AA}^3$ 。晶胞内分子数 $z = 2$, 晶体计算密度 $D_x = 2.33 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。

收集的衍射点总数为 826 个,独立衍射点数为 258 个,其中可观察点数为 217 个 ($F \geq 3\sigma(F)$)。

三、结构测定

用直接法程序 RANTAN^[9] 测定结构。用 Wilson 统计法求得平均温度系数 $B = 1.1333 \text{ \AA}^2$ 。用概率权正切式作相位扩展和修正,限定计算 20 套,选 R 品质因子最小的一套的相位计算 E 图。图中最大的三个峰就是 S, K 和 O_2 原子,再经一轮 Fourier 综合,找到了 O_1 原子。

四、结构参数的修正

应用 SHELX-76 全矩阵最小二乘法程序修正 KLiSO_4 分子的结构参数。让所有

表 1 KLiSO_4 的结构参数

原 子	X/A	Y/B	Z/C	占有率	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{23}	U_{13}
K	0.0 (0.0)	0.0 (0.0)	0.0 (0.0)	0.3333 (0.0)	0.0202 (0.0004)	0.0202 (0.0004)	0.0188 (0.0005)	0.0101 (0.0002)	0.0 (0.0)	0.0 (0.0)
S	0.6667 (0.0)	0.3333 (0.0)	0.2942 (0.0002)	0.3333 (0.0)	0.0100 (0.0003)	0.0100 (0.0003)	0.0100 (0.0004)	0.0050 (0.0002)	0.0 (0.0)	0.0 (0.0)
O_1	0.6667 (0.0)	0.3333 (0.0)	0.4609 (0.0009)	0.3333 (0.0)	0.0620 (0.0031)	0.0620 (0.0031)	0.0119 (0.0019)	0.0310 (0.0016)	0.0 (0.0)	0.0 (0.0)
O_2	0.4020 (0.0007)	0.3437 (0.0007)	0.2401 (0.0005)	1.0000 (0.0)	0.0159 (0.0013)	0.0222 (0.0016)	0.0489 (0.0017)	0.0113 (0.0012)	0.0012 (0.0014)	-0.0093 (0.0014)
Li	0.3333 (0.0)	0.6667 (0.0)	0.1797 (0.0016)	0.3333 (0.0)	0.0205 (0.0024)					

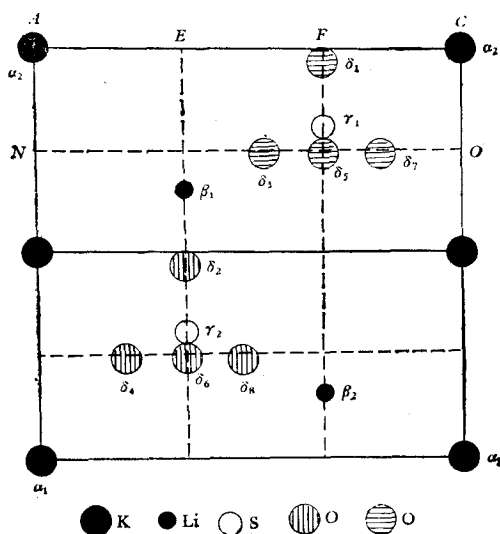


图 3

217 个独立可观察反射均参与修正。取 Fourier 综合后的坐标参数、平均温度系数作为修正的初值, 先对 S, K, O₁ 和 O₂ 原子进行修正, 分别经两轮各向同性温度系数及各向异性温度系数的修正, R 降至 0.0571; 接着作差值 Fourier 综合, 找出了 Li 原子位置 (第一号重峰); 最后, 让新找出的 Li 原子参加修正, 但仅作各向同性温度系数和坐标参数的修正, 其余原子作各向异性温度系数和坐标参数的修正, 两轮后 $R = 0.0321$ 。

最后所得各原子坐标参数和温度系数用表 1 和图 3 表示出来。表 2 和表 3 为相应的键长和键角。从中看到 Li—O 原子间形成四面体 (键长约为 1.90 Å)。

表 2 KLiSO₄ 的键长 (Å)

K—S	3.915	K—O ₂	2.841(0.004)	K—Li	3.357(0.006)
S—O ₁	1.441(0.007)	S—O ₂	1.468(0.003)	S—Li	3.137
O ₁ —O ₂	2.362	O ₂ —Li	1.939(0.005)	O ₁ —Li	1.892

表 3 KLiSO₄ 的键角 (°)

Li—K—O ₂	65.2(0.1)	O ₂ —S—O ₁	108.6(0.2)
S—O ₂ —K	127.7(0.2)	Li—O ₂ —K	87.1(0.3)
Li—O ₂ —S	133.6(0.2)	O ₂ —S—O ₂	110.4(0.2)
O ₂ —Li—O ₂	113.0(0.3)	O ₂ —Li—K	157.5(0.3)

五、讨 论

重新测定的 KLiSO₄ 结构与原定结构的主要差别在于纠正了原定结构中 Li 原子位置的错误。

从表 2 和表 3 的数据看到: 新定 Li 原子将同近邻的 O 原子组成键长约在 1.9 Å 左右的 Li—O 四面体。

本工作是根据李荫远教授的建议而做的。

伍伯牧、窦士琦、马喆生等同志帮助收集了实验数据, 在此表示感谢。

后记 本文投稿以后, 我们高兴地看到了 Сандомирский 等人^[10]发表了类似的工作。所得主要结果与我们的基本一致。

参 考 文 献

- [1] A. Bradley, *Phil. Mag.*, **49**(1925), 1225.
- [2] Rinjiro Ando, *J. Phys. Soc. Japan*, **17**(1962), 937.
- [3] Jiro Hiraishi, Nagahisa Taniguchi and Hiroaki Takahashi, *J. Chem. Phys.*, **65**(1976), 3821.
- [4] M. L. Bansal, S. K. Deb, A. P. Roy and V. C. Sakni, *Solid State Comm.*, **36**(1980), 1047.
- [5] T. Brezewski, T. Krajewski and B. Mroz, *Ferroelectrics*, **33**(1981), 9.
- [6] F. Holuj and Drozdowski, *Ferroelectrics*, **36**(1981), 379.
- [7] 朱镛、张道范、许政一, *物理学报*, **31**(1982), 1073.
- [8] 孟庆安、曹琪娟, *物理学报*, **32**(1983), 525.
- [9] Yao Jia-xing (姚家星), *Acta Cryst. A*, **37** (1981), 642.
- [10] П. А. Сандомирский и др., *Кристаллография*, **28**(1983), 67.

DETERMINING THE POSITION OF LITHIUM ATOM IN LITHIUM POTASSIUM SULPHATE (C_6^*)

GU YUAN-XIN

(Institute of Physics, Academia Sinica)

ABSTRACT

The structure of KLiSO_4 at room temperature was determined (C_6^*) in 1925 by Bradley^[1]. The position of Li atom at the void on a triad was inferred but not measured. This result is in contradiction with the general theory of chemical bonding, so, recently, Meng and Cao^[8] presented a view disagreeing with it.

We have redetermined the structure of KLiSO_4 , in particular the position of Li atom. New result shows that Li atom is located at $x = 1/3$, $y = 2/3$, $z = 0.1797(16)$ instead of $x = 1/3$, $y = 2/3$, $z = 0.3488$ as described by Bradley. The former is roughly the same as that predicted by steric considerations in ref. [8].

Four nearest O atoms around Li atom form a tetrahedroid.